Chemical
Library

ZEITSCHRIFT

JUN 21 1939

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE



43. BAND HEFT 1 MAI 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig C1, Linnéstr. 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Am Kreuz 13, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Mühlpforte 1.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Messung und statistische Berechnung des Gleichgewichts $D_2 + H_2S \rightleftarrows H_2 + D_2S$[1].

Von

D. Grafe, K. Clusius und A. Kruis.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 2. 39.)

A. Aufgabenstellung. Ein chemisches isotopes Gleichgewicht von obiger Form läßt sich indirekt aus zwei heterogenen Reaktionen des Typs

$$3\,H_2S + 2\,Bi \rightleftarrows 3\,H_2 + Bi_2S_3$$

und

$$3\,D_2S + 2\,Bi \rightleftarrows 3\,D_2 + Bi_2S_3$$

ableiten. Die theoretische Berechnung kann ausschließlich auf Grund bandenspektroskopischer Werte durchgeführt werden.

B. Die Versuchsanordnung besteht aus einem Ofen mit automatischer Temperaturregelung, dem Reaktionsrohr und einer Analysenapparatur, in der die Zusammensetzung des $H_2S - H_2$-Gemisches aus Druckmessungen und durch Auskondensieren des Schwefelwasserstoffes ermittelt wird.

C. Durch Aufnahme von Abbaukurven kann die Gleichgewichtskonstante der obigen Teilreaktionen und schließlich die des angestrebten Gleichgewichts experimentell erhalten werden.

$t°$ C	350°	400°	450°	500°	550°	600°
$K_{\text{gem.}} = \frac{[D_2][H_2S]}{[H_2][D_2S]}$	$0{\cdot}85_5$	$0{\cdot}88_9$	$0{\cdot}91_9$	$0{\cdot}94_3$	$0{\cdot}96_3$	$0{\cdot}97_3$

D. Statistische Berechnung. Die Unterlagen zur statistischen Berechnung des Gleichgewichts sind zwar noch unzureichend; immerhin läßt sich aus den vorhandenen Daten eine Wärmetönung von $\Delta E_0 = 800 \pm 80$ cal berechnen, während experimentell 885 ± 45 cal gefunden wurden. Es wird nachdrücklich auf die Bedeutung der Anharmonizitätskorrektur für eine exakte Gleichgewichtsberechnung hingewiesen.

A. Aufgabenstellung.

Seit der Entdeckung des schweren Wasserstoffes ist eine große Anzahl „isotoper Gleichgewichte" gemessen und theoretisch berechnet worden. So scheint es beinahe überflüssig zu sein, in dieser Richtung noch weitere Bemühungen anzustellen. In Wirklichkeit ist aber in manchen der veröffentlichten Untersuchungen die Fehlerspanne so beträchtlich, daß wenig mehr als die richtige Größenordnung für die Gleichgewichtskonstante festgestellt worden ist. Freilich unterliegt es keinem Zweifel, daß die moderne Statistik die Gleichgewichts-

[1]) D 19.

konstante richtig liefert. Gerade dieser Umstand erlaubt es indessen, die für die Berechnung zugrunde gelegten Molekülkonstanten durch eine genaue Gleichgewichtsmessung zu prüfen und als ein Versuch in dieser Richtung mag auch die vorliegende Arbeit angesehen werden.

Es war ursprünglich beabsichtigt, das Gleichgewicht

$$H_2 + D_2O \rightleftarrows D_2 + H_2O \tag{1}$$

zu untersuchen. Ein derartiges Gleichgewicht ist einer unmittelbaren Messung allerdings nicht zugänglich, da bei der Gleichgewichtseinstellung stets die Mischmoleküle HD und HDO auftreten würden. Es war aber von vornherein beabsichtigt, störende Nebenreaktionen ganz auszuschließen, auch wenn sie an sich durch rechnerische Korrekturen zu erfassen gewesen wären.

Prinzipiell läßt sich dieses Gleichgewicht auf indirektem Wege messen. Man kann etwa die heterogenen Teilreaktionen

$$Fe + H_2O \rightleftarrows H_2 + FeO \tag{2}$$

und

$$Fe + D_2O \rightleftarrows D_2 + FeO \tag{3}$$

untersuchen, wobei dann in bekannter Weise die Gleichgewichtskonstante K_1 des homogenen Gleichgewichts sich als Quotient K_3/K_2 aus den Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen ergibt. Bei den Vorversuchen trat aber die hauptsächliche Schwierigkeit dieser Arbeitsweise bald zutage.

Schon die Durchsicht der Literatur zeigte, daß die Reduktionsgleichgewichte der Eisenoxyde trotz der von verschiedenen Beobachtern aufgewandten Mühe nicht sicher bekannt sind. Als Ursache der Schwankungen dürfte unter anderem die mangelnde Definiertheit des Bodenkörpers in Frage kommen. Bei den Vorversuchen konnte man immer wieder feststellen, daß Sinterungs- und Diffusionserscheinungen in der festen Phase die Gleichgewichtseinstellung lange hinausschoben, so daß die Erreichung eines Endzustandes auch nach wochenlanger Versuchsdauer nicht sicher war. Es sei daher hier auf die Wiedergabe dieses Versuchsmateriales ganz verzichtet.

Eine ähnliche Schwierigkeit tritt bei elektrochemischen Versuchen auf, wenn etwa die Lösungselektrode aus einem festen Metall besteht; das gemessene Potential ist dann von der Vorgeschichte des Metalles abhängig. Diese Unsicherheit wird bei den Normalelementen dadurch beseitigt, daß als Elektrodenmaterial

flüssige Metallkombinationen benutzt werden. Wir konnten hoffen, daß die Wahl eines flüssigen Bodenkörpers die Einstellung des heterogenen Gleichgewichts erleichtern würde. In der Tat wurden so alle Schwierigkeiten überwunden.

Allerdings verzichteten wir auf die Untersuchung des Wasser-Wasserstoffgleichgewichtes und zogen, worüber im folgenden berichtet wird, das Studium des Gleichgewichts

$$D_2 + H_2S \rightleftarrows H_2 + D_2S \tag{4}$$

zunächst vor, da für dieses besonders günstige Teilreaktionen in den Umsetzungen

$$3\,H_2S + 2\,Bi \rightleftarrows 3\,H_2 + Bi_2S_3 \tag{5}$$

und

$$3\,D_2S + 2\,Bi \rightleftarrows 3\,D_2 + Bi_2S_3 \tag{6}$$

vorzuliegen schienen. Es ergibt sich dann

$$K_4 = \frac{K_5}{K_6} = \frac{[D_2][H_2S]}{[H_2][D_2S]}. \tag{7}$$

Einen wesentlichen Vorteil bietet der Umstand, daß die Gleichgewichtskonstanten K_5 und K_6 günstig liegen und sich recht genau messen lassen; für den uns interessierenden Zweck wäre nämlich ein Gleichgewicht, das weit nach links oder rechts verschoben ist, unbrauchbar, da dann ein kleiner Analysenfehler den K-Wert stark beeinflußt.

Das Gleichgewicht (5) ist gelegentlich von JELLINECK und ZAKOWSKY[1]) und später von SCHENCK und PARDUN[2]) untersucht worden. Im Temperaturgebiet von 300° bis 600° ist der Bodenkörper zweiphasig und besteht aus kristallisiertem Bi_2S_3 und einer Schmelze von Bi, die an Bi_2S_3 gesättigt ist. Bei vorgegebenem Druck und gegebener Temperatur ist die Zusammensetzung des Gases in weiten Grenzen unabhängig vom Mischungsverhältnis von Wismut zu Schwefel.

Bevor auf die Beschreibung der Meßanordnung eingegangen wird, sei noch eine Arbeit von SCHMAHL und KNEPPER[3]) erwähnt, die den Thermodiffusionseffekt des Gemisches $H_2S - H_2$ im SCHENCKschen Institut untersuchten. Sie stellten fest, daß bei einer Temperatur von 400° das Maximum der Entmischung bei 40% H_2S liegt, wenn der kalte und heiße Teil des Reaktionsraumes gleich groß gewählt waren. Die Gleichgewichtskonstanten können durch diese oft

[1]) K. JELLINECK und J. ZAKOWSKY, Z. anorg. allg. Chem. **142** (1925) 7.
[2]) R. SCHENCK und H. PARDUN, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933) 212.
[3]) N. G. SCHMAHL und W. KNEPPER, Z. Elektrochem. **42** (1936) 681.

übersehene Fehlerquelle ganz verfälscht werden, und es wurde bei der vorliegenden Arbeit streng darauf geachtet, den kalten Teil des Reaktionsraumes möglichst klein zu halten, wodurch der Einfluß der Thermodiffusion praktisch völlig unterdrückt wurde.

B. Versuchsanordnung.

a) Der elektrische Ofen.

Den Kern des Ofens *O* bildeten zwei Stahlrohre von 25 bzw. 35 mm lichter Weite (Wandstärke 3 mm); sie wurden an den Enden gasdicht und konzentrisch verschweißt, so daß ein Volumen von etwa 46 cm³ zwischen ihnen frei blieb (Fig. 1). Das innere Rohr war etwas länger gehalten, damit es nach dem Überschieben zweier passender Porzellanrohrenden gut gehalten werden konnte. Das Volumen diente als Gasthermometer und war mittels einer hart eingelöteten Stahlkapillare an den linken Teil des Glasmanometers M_2 angeschlossen. Der Gasraum außerhalb des Ofens mußte natürlich möglichst klein gehalten werden, weil sich sonst etwaige Schwankungen der Zimmertemperatur störend bemerkbar machten. Als Füllgas erwies sich Argon von 900 mm Druck am geeignetsten. Das äußere Stahlrohr war durch eine dünne Lage Asbestpapier isoliert und mit einer Heizwicklung aus *Cr-Ni*-Band versehen.

Fiel die Temperatur im Ofen, so sank auch der Druck der Gasfüllung und das Quecksilber des Manometers M_2 berührte den Kontakt K_m, wodurch das Gitter einer Verstärkerröhre negativ aufgeladen wurde. Der von der Röhre *R* (RE-304) gesteuerte Anodenstrom schaltete dann über zwei elektrische Relais J_1, J_2 einen Parallelwiderstand zu dem äußeren Ballastwiderstand zu, so daß die Heizstromstärke anstieg. Da an der Kontaktstelle praktisch kein Strom floß, blieb sie auch in monatelangem Betrieb sauber. Die Temperaturverteilung im Ofen ist aus der Kurve über demselben in Fig. 1 ersichtlich. In der Mitte des Ofens war ein Bereich konstanter Temperatur von 5 cm Länge vorhanden, dem die Größe des Schiffchens mit dem Bodenkörper angeglichen wurde.

Die Temperaturmessung im Reaktionsraum geschah mittels eines *Pt*/*Pt*-*Rh*-Thermoelementes *Th*, dessen Thermospannung an einem Millivoltmeter von Hartmann & Braun auf $\pm 1°$ genau abgelesen wurde. Zur Eichung des Instrumentes wurden die Erstarrungspunkte der Metalle Cadmium, Zink, Antimon und Silber unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln verwendet. Der Cadmium- und der

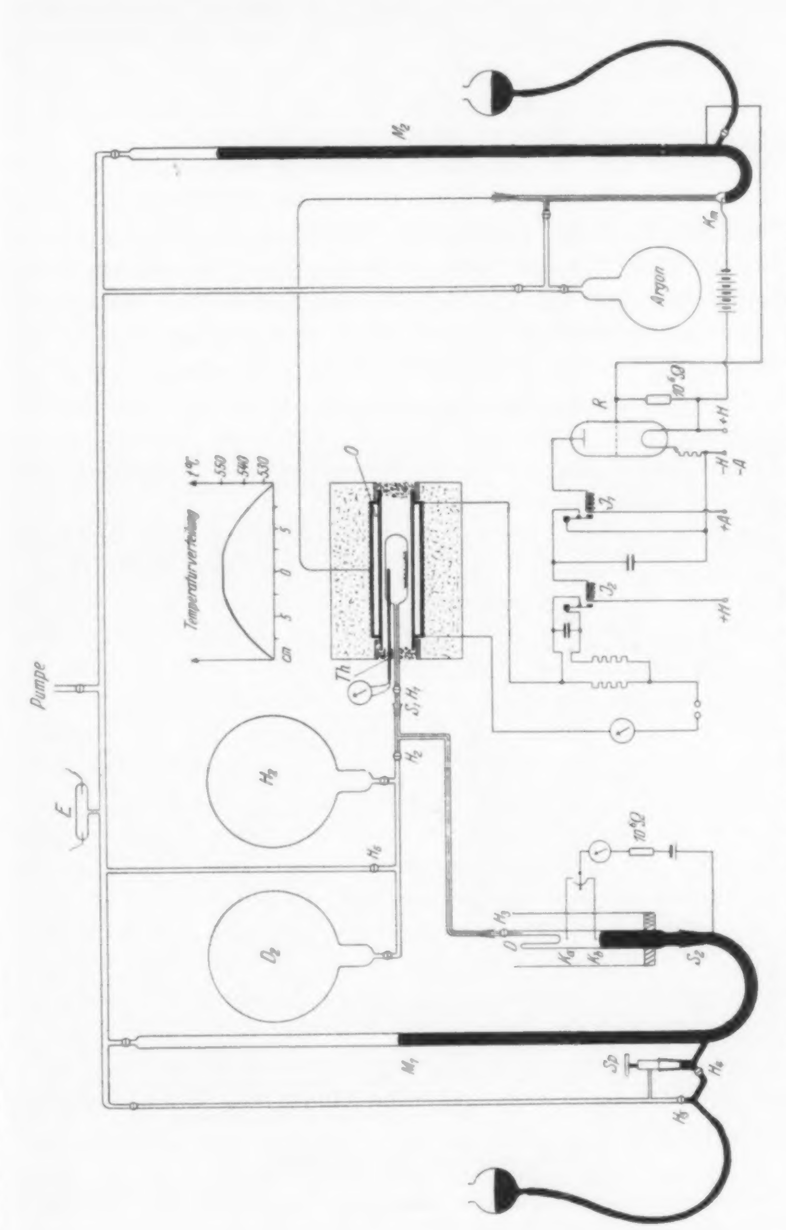


Fig. 1. Anordnung zur Messung des Reduktionsgleichgewichts von Wismutsulfid.

Zinkpunkt (321° bzw. 419°) stimmten gut überein, während beim Erstarrungspunkt des Antimons (630°) und des Silbers (961°) das Instrument 6° bzw. 8° zu niedrig anzeigte. Die Kaltlötstelle befand sich stets in Eis, die warme Lötstelle in einem in den Reaktionsraum eingeführten Schutzrohr.

b) Reaktionsrohr und Analysenapparatur.

Das Reaktionsrohr bestand bei den Versuchen bis zu 500° C aus Jenaer Glas, bei den höheren Temperaturen wurde eines aus Quarz benutzt. Der aus dem Ofen herausragende Teil war kapillar und durch einen Hahn H_1 verschließbar. In das Reaktionsrohr war das Schutzrohr für das Thermoelement eingeschmolzen, so daß die heiße Lötstelle unmittelbar über dem Schiffchen mit dem Bodenkörper Platz fand. Durch den Hahn H_1 wurde die Verbindung mit der Pumpe, den Vorratskolben für Wasserstoff bzw. Deuterium und endlich der Analysenanordnung hergestellt.

Der Analysenteil bestand aus einem Manometer M_1 und einer Bürette, deren oberer Teil nach Art eines Dewar-Gefäßes D ausgebildet war. An den Wandungen der Einstülpung konnte sich der Schwefelwasserstoff nach dem Eingießen von flüssiger Luft kondensieren. Die Bürette war von einem Glasgefäß umgeben, das vor jeder Ablesung mit Eis gefüllt wurde. Zur Druckbestimmung wurde Quecksilber durch Öffnen von H_4 hereingelassen und der Meniscus zunächst grob auf den Kontakt K_a oder K_b eingestellt. Die Feineinstellung geschah mit einer Regelschraube Sp, die sowohl quecksilber- wie vakuumdicht arbeitete und durch einen Konus in einen Schliffmantel der Apparatur eingesetzt war. Die Berührung der Platinkontakte mit dem Quecksilber zeigte ein Galvanoskop an. Welcher der beiden Kontakte zur Analyse verwendet wurde, richtete sich nach der verfügbaren Gasmenge. Um bei der mit einem Kathetometer ausgeführten Druckablesung vom Barometerstand unabhängig zu sein, wurde der linke Schenkel des Manometers vor jeder Messung neu ausgepumpt. Der Hahn H_5 diente zur Entfernung von Luftblasen, die durch den Verbindungsschlauch aus dem Quecksilbergefäß kommen konnten.

c) Darstellung der Präparate.

Das Wismutsulfid wurde nach einer Vorschrift von Jellineck und Zakowsky dargestellt. Aus einer salzsauren Lösung von reinem Bi_2O_3 wurde das Sulfid mit Schwefelwasserstoff gefällt, erst mit salz-

saurem, dann mit heißem Wasser gut gewaschen und im CO_2-Strom langsam auf 300° erhitzt. Nach dieser Behandlung erwies sich das Sulfid aber immer noch als chlorhaltig. Durch dreistündiges Erhitzen im H_2S-Strom auf 200° wurde die Cl-Reaktion schwächer, und durch weiteres Erhitzen des so vorbereiteten und erneut zerriebenen Präparates in kleinen Portionen im H_2S-Strom auf 500° erhielt man schließlich ein reines, chlorfreies Bi_2S_3.

Der leichte Wasserstoff war reiner Elektrolytwasserstoff aus einer Bombe. Er wurde durch ein Rohr mit erhitztem Platinasbest und anschließend zur Entfernung der letzten Fremdgasspuren durch Aktivkohle geleitet, die in flüssiger Luft gekühlt war. Das Deuterium stellten wir durch Elektrolyse von schwerem Wasser (99·6%) her[1]).

d) Ausführung einer Messung.

Etwa 0·5 g des Bodenkörpers Bi_2S_3 wurden in ein Schiffchen von 5 cm Länge eingewogen und in das Reaktionsrohr hineingeschoben, das darauf abgeschmolzen wurde. Nach dem Ansetzen des Rohres mittels des Schliffes S_1 an die Apparatur wurde ausgepumpt und der angeheizte Ofen übergeschoben. Sobald das Entladerohr E Hochvakuum anzeigte, ließ man Wasserstoff bzw. Deuterium zutreten. Die Einstellzeiten des Gleichgewichtes betrugen bei 300° etwa 40 Stunden, während bei 600° schon 8 Stunden ausreichten. Ein Versuch bei 200° und festem Bodenkörper ergab jedoch nach 14 Tagen noch kein endgültiges Ergebnis.

Zur Analyse wurde die Apparatur auf Hochvakuum ausgepumpt und zuerst die Nullstellung der beiden Kontakte geprüft. Anschließend ließ man das Quecksilber bis zum Schliff S_2 ab, um bei Bedarf eine möglichst große Gasmenge dem Reaktionsrohr entnehmen zu können. Darauf wurde der Gesamtdruck P durch Einstellen auf einen der beiden Kontakte bestimmt, durch Eingießen von flüssiger Luft in die Einstülpung der Schwefelwasserstoff ausgefroren und anschließend nach 5 Minuten der Wasserstoff durch vorsichtiges Öffnen von H_3 so langsam abgepumpt, daß ein Mitreißen der kondensierten Kriställchen unmöglich war. Mit Watte wurde nach dem Schließen von H_3 die flüssige Luft entfernt und der Partialdruck des Schwefelwasserstoffes p_{H_2S} ermittelt. Bei der jeweiligen Druckablesung befand sich das Gas in der Bürette, wie schon oben erwähnt, auf Eis-

[1]) Siehe dazu L. Popp und K. Clusius, Z. physik. Chem. (B), erscheint demnächst.

temperatur. Am Ende jeder Analyse wurde zur Kontrolle nochmals die Nullstellung bestimmt. Die Gleichgewichtskonstante ergab sich dann aus

$$\frac{p_{H_2S}}{P - p_{H_2S}} = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} = K_5. \tag{8}$$

Das Analysenverfahren bewährte sich ausgezeichnet. Bei einigen Blindversuchen wurde ein H_2S-H_2-Gemisch bekannter Zusammensetzung in die Bürette gefüllt; die Analyse dieses Gemisches ergab stets die richtigen Werte. Das Volumen von Hahn H_3 bis K_a betrug ~ 12 cm³, bis $K_b \sim 9$ cm³. Bei Meßdrucken von 50 bis 300 mm entsprachen diese Räume einer Gasmenge von 0·8 bis 4·7 cm³ bei K_a, von 0·6 bis 3·5 cm³ bei K_b, so daß zu einer Analyse nur wenig Gas notwendig war.

C. Ergebnisse und Fehlerbetrachtung.

Eine typische Abbaukurve mit D_2 zeigt die Fig. 2, bei der als Abszisse die Zusammensetzung des Bodenkörpers und als Ordinate die Zusammensetzung der Gasphase aufgetragen ist. Man erkennt,

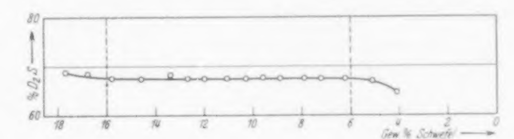


Fig. 2. Abbaukurve von Bi_2S_3 mit D_2 bei 453° C.

daß letztere bei einem Schwefelgehalt des Bodenkörpers von 16 bis 6% konstant ist. Bei höheren Schwefelgehalten des Bodenkörpers macht sich eine Abweichung nach höheren D_2S-Gehalten bemerkbar, die damit zusammenhängen mag, daß der Bodenkörper noch nicht aus einer Lösung von Sulfid in flüssigem Wismut, sondern eher aus einer festen Lösung von Bi in festem Bi_2S_3 besteht. Entsprechend müssen die Abweichungen nach kleineren D_2S-Werten in der Gasphase bei kleinem Schwefelgehalt des Bodenkörpers auf eine ungenügende Sättigung der flüssigen Schmelze mit Bi_2S_3 zurückgeführt werden. Für die Auswertung wurde daher nur der horizontale Teil der Abbaukurven herangezogen.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Ergebnisse für die beiden Teilreaktionen zusammengestellt. Bei den eingeklammerten Werten handelt es sich meist um solche, bei denen der Bodenkörper die eben besprochenen Mängel hinsichtlich seiner Zusammensetzung zeigte. In einigen wenigen Fällen wurde eine Unregelmäßigkeit der Temperatureinstellung festgestellt und die Analyse zwar ausgeführt, aber verworfen. Dazu kommt bei den niedrigen Temperaturen der er-

Tabelle 1.

Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $3\,H_2S + 2\,Bi \rightleftarrows Bi_2S_3 + 3\,H_2$.

Versuch	Einstellzeit in Std.	Aufgegebene Menge in mm	P_{gesamt}	p_{H_2S}	% H_2S	K_5
1	44	225	166·40	65·70	39·48	$0·65_2$
2	70	215	152·35	63·50	41·68	$(0·71_4)$
3	45	210	154·75	62·20	40·19	$0·67_2$
4	23	195	137·25	50·40	36·72	$(0·58_0)$
5a	48	155	49·25	20·85	42·33	$(0·73_4)$
5b	48	—	83·00	33·20	40·00	$0·66_6$
6a	23	175	47·90	17·00	35·49	$(0·56_8)$
6b	24	—	99·35	39·05	39·30	$0·64_7$
6c	23	—	33·87	13·87	40·95	$0·69_3$
7	46	155	53·30	21·25	39·96	$0·66_5$
		Temperatur 327°	$K_5 = 0·66_5 \pm 0·00_2$.			
1	91	380	252·30	111·05	44·01	$0·78_8$
2a	22	315	87·00	37·60	43·21	$0·76_1$
2b	24	—	141·60	64·45	45·68	$(0·83_5)$
3	47	260	171·95	75·15	43·70	$0·77_6$
4a	48	310	71·90	31·90	44·36	$0·79_7$
4b	24	—	148·75	65·15	43·79	$0·76_1$
		Temperatur 341°	$K_5 = 0·77_6 \pm 0·00_2$.			
1a	72	172	48·15	27·40	56·90	$(1·32_0)$
1b	23	—	90·11	50·80	56·39	$1·29_2$
2a	23	150	39·50	22·20	56·20	$1·28_3$
2b	23	—	74·85	41·90	55·97	$1·27_1$
3a	46	160	77·25	43·50	56·31	$1·28_8$
3b	77	—	88·95	50·05	56·26	$1·28_6$
		Temperatur 394°	$K_5 = 1·28_4 \pm 0·00_1$.			
1	18	410	278·60	186·60	66·97	$(2·02_8)$
2	22	350	239·20	159·00	66·47	$1·98_0$
3	22	415	282·82	187·67	66·37	$1·97_2$
4	28	320	220·15	146·05	66·34	$1·97_0$
5	20	415	278·75	184·60	66·22	$1·96_0$
6	21	325	224·10	148·80	66·39	$1·97_6$
7	23	250	167·20	110·90	66·32	$1·96_9$
8	22	395	269·05	177·95	66·14	$1·95_3$
9	22	250	175·20	115·75	66·06	$1·94_7$
10	24	250	170·30	112·85	66·22	$1·96_4$
		Temperatnr 452°	$K_5 = 1·96_5 \pm 0·00_1$.			
1	22	380	236·15	176·30	74·65	$2·94_5$
2	21	390	234·25	174·65	74·55	$2·93_0$
3	24	390	232·20	172·75	74·39	$2·90_6$
4	23	390	231·70	173·25	74·77	$2·96_4$
5	46	385	229·10	170·60	74·46	$2·91_6$
6	23	408	241·95	180·25	74·49	$2·92_1$
7	22	405	239·75	178·15	74·30	$(2·89_2)$
8	18	400	238·75	177·15	74·19	$(2·87_5)$
		Temperatur 502°	$K_5 = 2·93_0 \pm 0·00_8$.			

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Versuch	Einstellzeit in Std.	Aufgegebene Menge in mm	P_{gesamt}	p_{H_2S}	% H_2S	K_5
4	22	193	283·55	211·40	74·76	$2·97_3$
5	25	405	237·40	178·14	76·96	$2·99_5$
6	19	285	165·00	123·77	74·99	$2·99_8$
7	22	405	237·12	177·25	74·71	$2·95_3$
8	22	505	241·35	180·80	74·87	$2·98_0$
9	22	400	237·42	176·78	74·40	$(2·90_8)$
10	22	430	254·27	188·37	74·02	$(2·85_0)$
11	22	429	253·72	187·32	73·78	$(2·81_4)$
		Temperatur 506°	$K_5 = 2·97_9 \pm 0·00_2$.			
1	22	380	212·96	160·56	75·36	$3·06_0$
2	19	540	319·18	240·28	75·24	$3·05_0$
3	26	410	242·59	182·83	75·31	$3·05_0$
		Temperatur 509°	$K_5 = 3·05_5 \pm 0·00$.			
1	23	80	134·80	109·30	81·08	$4·28_6$
2	43	300	181·65	147·40	81·14	$4·30_3$
3	23	290	183·20	148·20	80·89	$4·23_1$
4	22	340	214·70	173·70	80·90	$4·23_6$
5	45	300	188·45	152·40	80·87	$4·22_7$
6	22	290	182·30	147·10	80·69	$4·17_8$
7	46	305	191·20	154·30	80·70	$4·18_1$
8	24	250	156·70	126·15	81·78	$4·19_4$
		Temperatur 562°	$K_5 = 4·23_0 \pm 0·01_5$.			
1	24	—	119·70	102·80	85·88	$(6·08_2)$
2	24	245	99·80	85·10	85·27	$5·78_9$
3	23	300	113·50	96·30	84·84	$5·59_8$
4	9	170	79·45	67·55	85·05	$5·67_7$
5	12	200	96·10	81·20	84·49	$5·44_9$
6	10	235	100·00	84·50	84·50	$5·45_1$
		Temperatur 595°	$K_5 = 5·59_3 \pm 0·21$.			

Tabelle 2.

Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $3\,D_2S + 2\,Bi \rightleftarrows Bi_2S_3 + 3\,D_2$.

Versuch	Einstellzeit in Std.	Aufgegebene Menge in mm	P_{gesamt}	p_{D_2S}	% D_2S	K_6
1	43	155	116·47	48·22	41·40	$(0·70_6)$
2a	24	155	36·20	16·35	45·16	$(0·82_4)$
2b	21	—	75·40	36·55	48·47	$0·94_1$
3	72	165	108·15	53·30	49·28	$0·97_1$
4a	24	175	48·62	21·67	44·57	$(0·80_4)$
4b	22	—	78·20	38·25	48·91	$0·95_7$
5	48	170	111·93	54·81	48·96	$0·95_9$
6	68	172	111·30	54·75	49·19	$0·96_8$
		Temperatur 349°	$K_6 = 0·95_8 \pm 0·00_1$.			

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Versuch	Einstellzeit in Std.	Aufgegebene Menge in mm	P_{gesamt}	p_{D_2S}	% D_2S	K_6
1a	42	390	120·80	70·45	58·31	$(1{\cdot}39_9)$
1b	24	—	35·00	20·75	59·28	$1{\cdot}45_6$
2a	23	145	52·20	30·35	58·14	$(1{\cdot}38_9)$
2b	72	—	54·10	31·80	58·78	$1{\cdot}42_6$
3a	72	190	51·72	30·52	59·01	$1{\cdot}43_9$
3b	24	—	80·10	46·59	58·61	$1{\cdot}41_6$
4a	46	185	60·95	35·35	57·99	$(1{\cdot}38_1)$
4b	23	—	72·80	42·70	58·65	$1{\cdot}41_8$
		Temperatur 390°	$K_6 = 1{\cdot}43_1 \pm 0{\cdot}00_2$.			
1	20	492	327·83	225·95	68·92	$(2{\cdot}21_7)$
2	22	488	325·15	223·03	68·59	$(2{\cdot}18_3)$
3	28	479	315·05	213·23	67·68	$2{\cdot}09_4$
4	43	580	393·75	266·30	67·47	$2{\cdot}09_1$
5	24	552	368·10	252·35	68·55	$(2{\cdot}18_0)$
6	21	525	350·45	236·80	67·57	$2{\cdot}08_3$
7	21	335	223·15	150·73	67·55	$2{\cdot}08_2$
8	22	320	214·20	144·75	67·57	$2{\cdot}08_4$
9	21	410	274·50	185·50	67·57	$2{\cdot}08_4$
10	24	310	209·45	141·75	67·67	$2{\cdot}09_3$
11	21	307	205·37	138·77	67·57	$2{\cdot}08_3$
12	23	306	203·55	137·45	67·52	$2{\cdot}07_9$
13	22	424	282·75	190·95	67·53	$2{\cdot}08_0$
14	23	300	197·65	133·60	67·59	$2{\cdot}08_5$
15	22	405	274·95	185·85	67·59	$2{\cdot}08_5$
16	22	407	270·55	181·55	67·08	$(2{\cdot}03_8)$
17	23	400	266·15	172·35	64·78	$(1{\cdot}83_7)$
		Temperatur 453°	$K_6 = 2{\cdot}08_4 \pm 0{\cdot}00$.			
1	17	429	273·60	205·65	75·09	$3{\cdot}03_7$
2	22	550	292·00	219·60	75·20	$3{\cdot}03_3$
3	23	525	326·77	246·22	75·34	$3{\cdot}05_6$
4	22	565	351·00	264·05	75·20	$3{\cdot}03_6$
5	18	513	309·37	232·85	75·25	$3{\cdot}04_1$
6	10	505	288·35	216·85	75·20	$3{\cdot}03_2$
7	16	498	321·75	240·20	74·65	$(2{\cdot}94_5)$
8	10	524	340·47	252·77	74·24	$(2{\cdot}88_2)$
9	10	510	333·77	246·47	73·84	$(2{\cdot}82_3)$
		Temperatur 506°	$K_6 = 3{\cdot}04_1 \pm 0{\cdot}00_1$.			
1	22	320	175·20	142·00	81·05	$4{\cdot}27_7$
2	18	305	172·85	140·10	81·05	$4{\cdot}27_7$
3	24	300	169·50	137·70	81·23	$4{\cdot}33_0$
4	26	310	175·37	142·47	81·23	$4{\cdot}33_0$
5	24	320	179·60	145·55	81·04	$4{\cdot}27_4$
6	18	305	171·90	139·05	80·89	$4{\cdot}23_2$
7	20	300	166·95	135·20	80·98	$4{\cdot}25_8$
8	20	310	175·05	141·40	80·77	$4{\cdot}20_2$
9	18	305	175·50	141·80	80·79	$4{\cdot}20_7$
10	23	310	174·35	141·25	81·01	$4{\cdot}26_7$
11	24	310	174·00	140·20	80·57	$(4{\cdot}14_7)$
		Temperatur 557°	$K_6 = 4{\cdot}26_5 \pm 0{\cdot}01_3$.			

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Versuch	Einstellzeit in Std.	Aufgegebene Menge in mm	P_{gesamt}	p_{D_2S}	% D_2S	K_6
1	18	105	92·15	78·60	85·29	($5·80_0$)
2	10	110	52·90	45·50	86·01	($6·14_8$)
3	13	190	93·20	79·90	85·72	($6·00_7$)
4	23	210	103·90	89·80	86·42	$6·36_8$
5	9	210	103·95	90·35	86·91	$6·64_3$
6	12	220	109·50	94·80	86·57	$6·44_8$
7	9	235	113·90	98·50	86·47	$6·39_8$
8	14	230	110·10	95·55	86·78	$6·56_7$
9	21	255	108·90	94·05	86·36	$6·33_3$

Temperatur 607° $K_6 = 6·45_9 \pm 0·16$.

schwerende Umstand, daß sich das Gleichgewicht bisweilen noch nicht eingestellt hatte. In diesen Fällen wurden daher von derselben Gasfüllung mehrere Kontrollanalysen gemacht, indem von der aufgegebenen Gasmenge zunächst nur ein kleiner Teil dem Reaktionsrohr entnommen und die Analyse später wiederholt wurde. In den Tabellen sind diese zu einer Füllung gehörenden Kontrollanalysen mit a, b und c bezeichnet. Die Fig. 3 und 4 zeigen die Ergebnisse in graphischer Darstellung, wobei log K gegen $1/T$ aufgetragen ist.

In Fig. 3 sind auch die SCHENCKschen Werte mit eingetragen, die gegen unsere Ergebnisse eine systematische Abweichung zeigen. Nach dem Kurvenbild konnte man vermuten, daß diese Unstimmigkeit durch Thermodiffusion bedingt ist. Herr Prof. SCHENCK teilte uns auf eine Anfrage hin freundlichst mit, daß bei seinen alten Untersuchungen dieses Phänomen noch nicht berücksichtigt werden konnte und daß die Werte daher einer entsprechenden Korrektur bedürften. Bei unserem Reaktionsrohr betrug das Verhältnis von kaltem zu heißem Teil etwa 1 : 100. Sind der kalte und heiße Teil des Reaktionsrohres gleich groß, so erhält man nach der bereits erwähnten Arbeit von SCHMAHL und KNEPPER eine maximale Entmischung von 6·3% an Schwefelwasserstoff. Für ein Reaktionsrohr 1 : 100 ergibt sich also eine Abweichung von 0·06%, die im Hinblick auf die bei den Messungen erreichbare Fehlergrenze stets vernachlässigt werden kann.

In den Tabellen 1 und 2 ist für jeden K-Wert der aus dem horizontalen Stück der Abbaukurve folgende mittlere Fehler des Mittelwertes angegeben. Von 330° bis 500° C ist das Ergebnis sehr befriedigend, denn der mittlere Fehler liegt in der Größenordnung von $\pm 0·00_2$ Einheiten des K-Wertes und bei 400° C würde eine Temperaturschwankung von $\pm 0·2°$ diese Unstimmigkeit bereits erklären. Bei 550° beträgt der mittlere Fehler $\pm 0·01_4$ Einheiten und entspricht einer Temperaturschwankung von $\pm 0·4°$, was eben noch im Bereich des Möglichen liegt. Auffälligerweise wird aber der mittlere

Fehler bei 600° etwa zehnmal so groß, und es ist sicher, daß diese Abweichung auf keinem Zufall beruht, denn sie ist für die H- und D-Messungen etwa dieselbe. Die Temperaturkonstanz war bei 600° keineswegs schlechter als etwa 50° tiefer, so daß diese Fehlerquelle ausscheidet. Bis zu einem gewissen Grade ist wegen des relativ hohen H_2S-Gehaltes mit einer verminderten Meßgenauigkeit zu rechnen. Wahrscheinlich spielt aber noch ein Geschwindigkeitseinfluß eine Rolle,

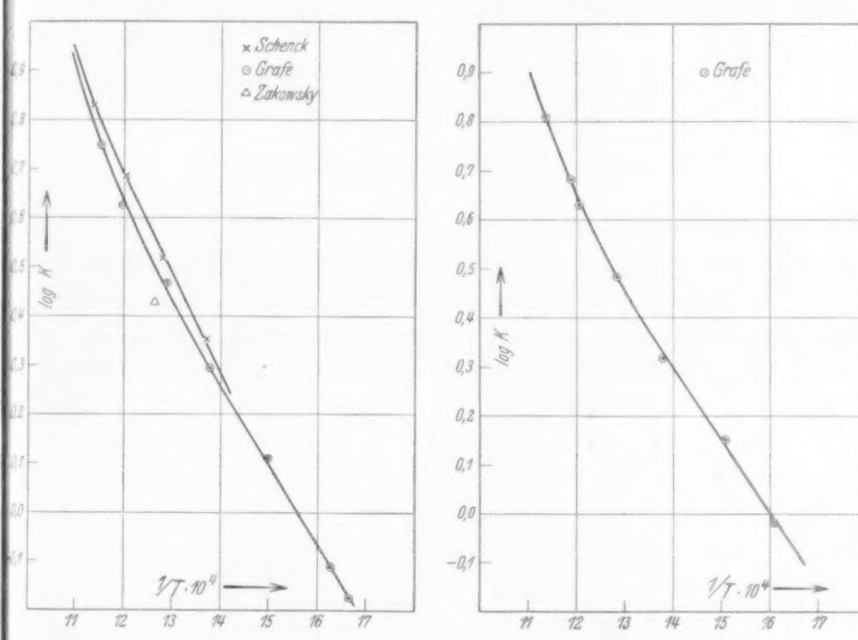


Fig. 3. Reduktionsgleichgewicht von Bi_2S_3 mit H_2.

Fig. 4. Reduktionsgleichgewicht von Bi_2S_3 mit D_2.

der mit der bei diesen Temperaturen beginnenden Dissoziation der Schwefelwasserstoffe zusammenhängt. Jedenfalls hatte eine Ausdehnung der Versuche über 600° C keinen Zweck.

Aus den in Fig. 3 und 4 wiedergegebenen Kurven ergibt sich eine mittlere Wärmetönung von 7·6 kcal für die Reaktion mit leichtem und eine solche von 6·8 kcal für die mit schwerem Wasserstoff bei 400° C. Eine exakte Berechnung ist noch nicht möglich, da die Molwärme des Wismutsulfids nicht genügend genau bekannt ist.

Die Abweichung der Meßpunkte von den durchgelegten Kurven entspricht höchstens einem $\Delta \log K$ von $\pm 0{\cdot}01_5$. Es wurden den

Kurven von 50° zu 50° die K-Werte entnommen und aus ihnen die Gleichgewichtskonstanten K_4 der homogenen Reaktion ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 vereinigt und in Fig. 5 graphisch als stark ausgezogene Kurve aufgetragen, wobei ein mittlerer Fehlerstreifen von $\Delta \log K = \pm 0{\cdot}01_5$ durch enge Schraffur mit angegeben ist.

Tabelle 3. Gemessene und berechnete Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $D_2 + H_2S \leftrightarrows H_2 + D_2S$.

t° C	ΔE_0	350°	400°	450°	500°	550°	600°
K_4 gem.	—	$0{\cdot}85_5$	$0{\cdot}88_9$	$0{\cdot}91_9$	$0{\cdot}94_3$	$0{\cdot}96_3$	$0{\cdot}97_3$
K_4 ber.[1]	720	$0{\cdot}98_3$	$1{\cdot}01_1$	$1{\cdot}01_3$	$1{\cdot}05_1$	$1{\cdot}06_6$	$1{\cdot}07_6$
	800	$0{\cdot}92_2$	$0{\cdot}95_2$	$0{\cdot}97_7$	$0{\cdot}99_8$	$1{\cdot}01_5$	$1{\cdot}02_9$
	880	$0{\cdot}86_3$	$0{\cdot}89_7$	$0{\cdot}92_4$	$0{\cdot}94_7$	$0{\cdot}96_7$	$0{\cdot}98_2$

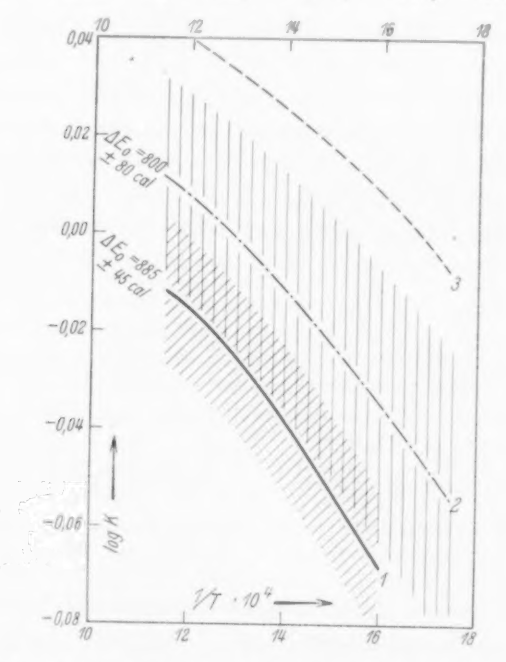


Fig. 5. Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $D_2 + H_2S \leftrightarrows H_2 + D_2S$. Die Breite der Schraffur gibt den Fehlerstreifen an. Kurve 1 gemessen; Kurve 2 mit Berücksichtigung der Anharmonizitätskorrektur berechnet; Kurve 3 von Jones und Sherman berechnet.

Es sei noch hervorgehoben, daß ein der Aufmerksamkeit etwa entgangener, systematischer Fehler, der aber jedenfalls nur gering-

[1]) Über die Berechnung siehe Abschnitt D.

fügig sein könnte, für die heterogenen Reaktionen gleich groß sein und in derselben Richtung liegen müßte; für das homogene Gleichgewicht würde er infolge der Quotientenbildung weitgehend herausfallen.

D. Berechnung des Gleichgewichts $D_2 + H_2S \rightleftarrows H_2 + D_2S$ aus spektroskopischen Daten.

Die Berechnung kann nach folgender Formel der statistischen Mechanik erfolgen:

$$\left.\begin{aligned} K_4 = \frac{[D_2][H_2S]}{[H_2][D_2S]} &= \left(\frac{m_{D_2} \cdot m_{H_2S}}{m_{H_2} \cdot m_{D_2S}}\right)^{3/2} \cdot \frac{J_{D_2}}{J_{H_2}} \cdot \frac{(J_1 J_2 J_3)^{1/2}_{H_2S}}{(J_1 J_2 J_3)^{1/2}_{D_2S}} \\ &\cdot \frac{(1 - e^{-\Theta_{D_2}/T})}{(1 - e^{-\Theta_{H_2}/T})} \cdot \prod \frac{(1 - e^{-\Theta_{D_2S}/T})}{(1 - e^{-\Theta_{H_2S}/T})} \cdot e^{-\Delta E_0/RT}. \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Hierin bedeuten m die Massen, J die Trägheitsmomente, $\Theta = \frac{h\,\omega\,c}{k}$ die charakteristischen Temperaturen der Wellenzahlen ω im Grundzustande und ΔE_0 die Differenz der Nullpunktsenergien.

Beim D_2S fehlt die Kenntnis der Trägheitsmomente, die sich jedoch aus den von CROSS für H_2S ermittelten Werten berechnen lassen[1]).

Es gilt nämlich:

$$\frac{J_{1(D_2S)}}{J_{1(H_2S)}} = \frac{m_{(D)}}{m_{(H)}}; \quad (10)$$

$$\frac{J_{2(D_2S)}}{J_{2(H_2S)}} = \frac{m_{(S)} + 2\,m_{(H)}}{m_{(S)} + 2\,m_{(D)}} \, \frac{J_{1(D_2S)}}{J_{1(H_2S)}}; \quad (11)$$

$$\frac{J_{3(D_2S)}}{J_{3(H_2S)}} = \frac{m_{(S)} + 2\,m_{(D)} \cdot \sin^2 \alpha/2}{m_{(S)} + 2\,m_{(H)} \cdot \sin^2 \alpha/2} \, \frac{J_{2(D_2S)}}{J_{2(H_2S)}}, \quad (12)$$

wobei α den Valenzwinkel bedeutet. Für diesen stehen heute drei Werte zur Auswahl. BAILY, THOMPSON und HALE geben 100° an[2]), CROSS errechnet 92° und nach A. und H. NIELSEN soll er 85° betragen[3]). Qualitativ darf man erwarten, daß der Valenzwinkel am Schwefel kleiner als der Wasserwinkel von 105° ist, denn die Polarisierbarkeit des Schwefels ist größer als die des Sauerstoffes. Zur Berechnung wurde daher der Wert von CROSS, also ein Winkel von 92° angesetzt, zumal die Ergebnisse dieses Autors auf der Analyse der Feinstruktur einer Bande beruhen und auf besondere Zuverlässig-

---

[1]) P. C. CROSS, Physic. Rev. **46** (1934) 536; **47** (1935) 7. [2]) C. R. BAILY, J. W. THOMPSON und J. B. HALE, J. chem. Physics **4** (1936) 625. [3]) A. und H. NIELSEN, J. chem. Physics **4** (1936) 229.

keit Anspruch erheben können. Es sei jedoch betont, daß das Endergebnis von der Wahl des Valenzwinkels kaum beeinflußt wird. Folgende Werte wurden schließlich für die Trägheitsmomente benutzt:

	J_1	J_2	J_3
H_2S	$2{\cdot}66_7$	$3{\cdot}07_6$	$5{\cdot}84_5 \cdot 10^{-40}$ C.G.S.
D_2S	$5{\cdot}32_9$	$5{\cdot}80_1$	$11{\cdot}37_1 \cdot 10^{-40}$ C.G.S.

Die in der Literatur angegebenen ω-Werte differieren bei verschiedenen Autoren etwas und sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Diese Schwankungen beeinflussen in der Zustandssumme das Ergebnis unmittelbar nur wenig, da dadurch höchstens in der dritten Dezimale der K-Werte eine Unsicherheit auftritt.

Tabelle 4. ω-Werte der Schwefelwasserstoffe.

D_2S			H_2S			
ω_1	ω_2	ω_3	ω_1	ω_2	ω_3	
1906	898	1940	2615	1236	2632	Baily, Thompson, Hale
—	934	2000	2615	1250	2685	A. und H. Nielsen[1])
—	—	—	2615	1236	2632	Carvin[2])
—	—	—	2615	1290	2685	Sprague, Nielsen[3])
—	—	—	2620	1260	2620	Cross.

Von entscheidendem Einfluß ist dagegen die genaue Kenntnis der ω-Werte bei der Berechnung des Gliedes $e^{-\Delta E_0/RT}$. Für H_2 und D_2 lassen sich die Nullpunktsschwingungen samt den Anharmonizitätskorrekturen exakt angeben, da für die beiden Moleküle die vollständige Bandenformel gut bekannt ist. Für H_2S und D_2S ist dies jedoch wegen der Lückenhaftigkeit des experimentellen Materials noch nicht der Fall, denn von den neun nötigen Banden sind beim H_2S erst acht und beim D_2S gar nur vier bekannt. Baily, Thompson und Hale haben folgende Bandenformeln für die beiden Moleküle angegeben:

$$\begin{aligned}\omega_{H_2S} = {} & 2719\,(n_1+1/2)+1294\,(n_2+1/2)+2749\,(n_3+1/2)\\ & -37\,(n_1+1/2)^2-24\,(n_2+1/2)^2-11\,(n_3+1/2)^2\\ & +57\,(n_1+1/2)\,(n_2+1/2)-74\,(n_2+1/2)\,(n_3+1/2)\\ & -114\,(n_1+1/2)\,(n_3+1/2)\ \mathrm{cm}^{-1}.\end{aligned} \qquad (13)$$

[1]) A. und H. Nielsen, J. chem. Physics 4 (1936) 229. [2]) F. D. Carvin, J. chem. Physics 5 (1937) 159. [3]) A. D. Sprague und H. H. Nielsen, J. chem. Physics 5 (1937) 85.

$$\left.\begin{aligned}\omega_{D_2S} = {} & 1961\,(n_1 + 1/2) + 929\,(n_2 + 1/2) + 2003\,(n_3 + 1/2) \\ & - 20\,(n_1 + 1/2)^2 - 13\,(n_2 + 1/2)^2 - 6\,(n_3 + 1/2)^2 \\ & + 30\,(n_1 + 1/2)\,(n_2 + 1/2) - 40\,(n_2 + 1/2)\,(n_3 + 1/2) \\ & - 62\,(n_1 + 1/2)\,(n_3 + 1/2)\ \mathrm{cm}^{-1}.\end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Im folgenden haben wir in Ermangelung genauerer Werte mit diesen Ausdrücken gerechnet, obwohl sie durchaus vorläufigen Charakter tragen. Die Unsicherheit der Formeln mag schätzungsweise für die Differenzen der ω-Werte einschließlich Anharmonizität immerhin 25 bis 30 cm^{-1} betragen, so daß die gesuchte Nullpunktsenergiedifferenz mit einem wahrscheinlichen Fehler von etwa ± 80 cal behaftet ist.

Man erhält so folgende Zusammenstellung der Nullpunktsenergien E_0 der einzelnen Gase[1]):

H_2	D_2	H_2S	D_2S
6175·5	4386·6	9471	6880 cal,

aus denen ein ΔE_0-Wert von 800 ± 80 cal für die Wärmetönung des untersuchten Gleichgewichts folgt, während experimentell 885 ± 45 cal gefunden worden sind. Leider fällt also die Fehlergrenze stark ins Gewicht, da sich der gesuchte Wert als Differenz großer Zahlen ergibt. Es ist sehr erwünscht, daß die ultraroten Ergebnisse für H_2S und D_2S verfeinert werden, damit die Differenz der Nullpunktsenergien mit größerer Genauigkeit festgelegt werden kann.

Berücksichtigt man die Anharmonizitätskorrektur beim H_2S und D_2S nicht, so ergibt sich ΔE_0 zu 682 cal, also zu einem um 118 cal zu kleinen Werte. Bei homologen Verbindungen ist der Anharmonizitätsbeitrag im allgemeinen um so größer, je kleiner die Bindungsfestigkeit ist. Die Bindungsenergie der $O-H$-Bindung beträgt 109 kcal und die Differenz des Anharmonizitätsbeitrages für die Nullpunktsenergie bei dem Paar $H_2O - D_2O$ 95 cal. Da die Energie der $S-H$-Bindung nur etwa 85 kcal ausmacht, ist danach der oben angegebene Wert von 118 cal für den Unterschied der Anharmonizitätskorrektur von ganz plausibler Größenordnung.

In Fig. 5 sind die experimentellen und berechneten Ergebnisse eingetragen und durch Fehlerstreifen gekennzeichnet, die — wie man

[1]) H_2 und D_2 nach H. C. UREY und D. RITTENBERG, J. chem. Physics **1** (1933) 137.

sieht — sich überlappen. Ferner sind die berechneten Werte den experimentell gefundenen in Tabelle 3 gegenübergestellt.

Die oberste Kurve der Fig. 5 ist nach einer Arbeit von JONES und SHERMAN gezeichnet, die sich mit der Berechnung verschiedener $H-D$-Gleichgewichte befaßt[1]). Die Verfasser vernachlässigten bei den dreiatomigen Molekülen jede Anharmonizitätskorrektur mit der Begründung, daß die Moleküle wesentlich größere Trägheitsmomente als H_2 und D_2 besäßen. Diese Schlußweise ist jedoch unzulässig, zumal sie überhaupt nicht das Wesen der Sache trifft. Denn es kommt auf den prozentualen Beitrag der Anharmonizität zur Gesamtdifferenz der Nullpunktsenergien an. Je kleiner diese Differenz ist, um so größer ist der Einfluß der Anharmonizität. Dementsprechend wird die von JONES und SHERMAN berechnete Kurve dem experimentellen Sachverhalt auch nicht gerecht. Es muß angenommen werden, daß alle von diesen Autoren berechneten Gleichgewichtskonstanten von Reaktionen mit dreiatomigen Molekülen, mehr oder weniger korrekturbedürftig sind. Z. B. kann man sich sofort überzeugen, daß die für die Reaktion

$$HD + H_2O \rightleftarrows H_2 + HDO$$

ermittelten Gleichgewichtskonstanten gegenüber den experimentellen und mit Berücksichtigung der Anharmonizität berechneten Werten viel zu klein sind.

Tabelle 5.
Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $HD + H_2O \rightleftarrows H_2 + HDO$.

	$T =$	298·1°	373·1° abs.
BONHOEFFER und RUMMEL[2]) . .	gem.	3·1	—
FÖRSTER[3])	ber. (A)	3·68	—
A. und L. FARKAS[4])	gem.	3·8	2
JONES und SHERMAN[1])	ber. (o. A)	2·37	1·97

(A) bedeutet mit Berücksichtigung der Anharmonizität, (o. A.) ohne Berücksichtigung der Anharmonizität.

Abschließend sei erwähnt, daß eine Messung des Gleichgewichts

$$H_2 + D_2O \rightleftarrows D_2 + H_2O$$

[1]) T. JONES und A. SHERMAN, J. chem. Physics **5** (1937) 375. [2]) K. F. BONHOEFFER und K. W. RUMMEL, Z. Elektrochem. **40** (1934) 469. [3]) TH. FÖRSTER, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 1. [4]) A. und L. FARKAS, J. chem. Physics **2** (1934) 468.

nach dem bei dem System $Bi : H : S$ befolgten Verfahren durchaus Erfolg verspricht, wenn ein flüssiges Metall, etwa Wismut, als Bodenkörper gewählt wird. Wahrscheinlich dürfte aber eine genaue Untersuchung des „leichten" und „schweren" Wassergasgleichgewichts den gedachten Zweck noch besser erreichen lassen. Für die theoretische Berechnung wäre der Umstand günstig, daß die Bandenformeln für alle Reaktionsteilnehmer recht gut bekannt sind und daß die Wärmetönung etwa doppelt so groß ist als bei dem Schwefelwasserstoffgleichgewicht.

Herrn Oberwerkführer M. Steigelmann und Herrn Mechanikermeister E. Holz sind wir für ihre Hilfe beim technischen Teil der Untersuchung zu vielem Dank verpflichtet.

Anmerkung bei der Korrektur: Herr Geheimrat SCHENCK teilte uns mit, daß neue Messungen an dem Gleichgewicht

$$3\,H_2S + 2\,Bi \rightleftarrows Bi_2S_3 + 3\,H_2,$$

die in seinem Institut von Herrn v. D. FORST ausgeführt worden sind, trotz der Verschiedenheit der analytischen Methodik und der sonstigen Apparatur mit unseren Zahlen so gut übereinstimmen, wie man es nur erwarten kann. Diese Ergebnisse werden in der Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie veröffentlicht werden.

München, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über Radius, Wirkung und Beweglichkeit der polaren *OH*-Gruppe in Alkoholen.

Von

K. L. Wolf.

(Eingegangen am 10. 3. 39.)

Es wird an Hand einiger Beispiele gezeigt, welche Besonderheiten bei der Auswertung dielektrischer Messungen an Alkoholen zu beachten sind. Ein derartiger Hinweis ist erforderlich, da falsche Anwendungen in der Literatur der letzten Jahre immer wieder vorkommen.

Unrichtige Voraussetzungen über den Ordnungszustand polarer Moleküle in Flüssigkeiten und mangelnde Klarheit über die Verteilung der Stellen elektrischer Unsymmetrie im Molekül geben — so einfach diese Dinge auch sind — immer wieder Veranlassung dazu, daß aus einfachen empirischen Befunden oder aus exakten Messungen (dem Fernerstehenden nicht ohne weiteres erkennbare) Fehlschlüsse gezogen werden. Da das zur Folge hat, daß nicht nur einzelne falsche Behauptungen sich für längere Zeit in der wissenschaftlichen Literatur festsetzen, sondern daß auch eine allgemeine Verwirrung in der Anwendung von an sich klaren und sauberen Vorstellungen und Begriffen deren richtige Anwendung in Mißkredit bringt, erscheint es mir richtig an Hand einiger in letzter Zeit veröffentlichter Untersuchungen beispielhaft auf die Art solcher Fehlschlüsse hinzuweisen.

In einer „vorläufigen Mitteilung" kommen E. Keutner und G. Potapenko[1]) bei der Auswertung von Messungen der Absorption und Dispersion elektrischer Wellen in Alkoholen zu dem — wenn es stimmte, bemerkenswerten — Ergebnis, daß „die Radien des rotierenden Gebildes für vier Alkoholmoleküle"[2]) untereinander gleich seien; dabei wird als „rotierendes Gebilde" ausschließlich die gegenüber dem (in seiner Raumorientierung vom äußeren Feld kaum beeinflußten)

---

[1]) E. Keutner und G. Potapenko, Physik. Z. **40** (1939) 101. [2]) Gemeint sind die vier ersten Glieder der homologen Reihe, die mit Methanol beginnt. Etwas mehr Präzision in der Anwendung der deutschen Sprache könnte nicht schaden.

Molekülrest frei bewegliche OH-Gruppe bezeichnet, deren Radius 2·2 Å betragen soll. Dieses Resultat beruht auf zwei unsicheren bzw. fehlerhaften Voraussetzungen, deren eine die Assoziation der Alkoholmoleküle in der unverdünnten Flüssigkeit, deren andere die Lokalisierung des permanenten Moments im Molekül betrifft. In Hinsicht auf die Assoziation, deren Einfluß bei der Auswertung der Meßergebnisse ausgeschaltet werden soll, verfahren KEUTNER und POTAPENKO so, daß sie aus dem Verhältnis der Orientierungspolarisation des Dampfes zu derjenigen der unverdünnten Flüssigkeit einen formalen Assoziationsfaktor bestimmen, durch dessen Berücksichtigung sie der Assoziation hinreichend Rechnung getragen zu haben glauben. Nun sind die Alkohole bekanntlich — ähnlich wie die Fettsäuren — stark und in einer spezifisch ausgeprägten Art assoziiert, die als eine Überlagerung der Bildung polarer und unpolarer Übermoleküle charakteristisch hervortritt, wenn man die Abhängigkeit der Orientierungspolarisation und der Mischungswärmen der in dipolfreien Stoffen zu lösenden Alkohole von der Konzentration betrachtet[1]). Die Alkohole erweisen sich damit als zugehörig zu einer Gruppe von assoziierenden Stoffen, welcher als Typus für eine andere Gruppe (mit überwiegend unpolarer Momentkompensation) die Ketone gegenübergestellt werden können[2]). Bei den Ketonen kann man, wie ich das selbst im Anschluß an eine Überlegung DEBYES[3]) an ausgedehntem Meßmaterial einmal versucht habe[4]), unter der hier etwas grob vereinfachenden Vorstellung, daß die Assoziation in der Bildung unpolarer Übermoleküle bestehe und im Doppelmolekül jeweils ihr Ende finde, aus der Polarisation von N_L freien, d. h. dampfförmigen und aus der Polarisation von N_L in der Flüssigkeit gebundenen Molekülen einen Assoziationsgrad oder einen Assoziationsfaktor für die unverdünnte Dipolflüssigkeit allein aus der Kenntnis der Orientierungspolarisation von Dampf und unverdünnter Dipolflüssigkeit bestimmen. Ein derartiges Vorgehen hat hier, wo die Orientierungspolarisation des in dipol-

[1]) S. K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237. [2]) Die erste Art der Assoziation wurde insbesondere in unserem Laboratorium untersucht; siehe etwa K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 58; CHR. HENNINGS, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 267; K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. **36** (1937) 237. Die andere Art der Assoziation wird wohl am besten von der von VAN ARKEL entwickelten Vorstellung (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **52** (1932) 719 und 733; Physik. Z. **35** (1934) 187) erfaßt. [3]) P. DEBYE, Handbuch der Radiologie. Bd. VI. Leipzig 1925. [4]) K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **2** (1928) 39.

freien Stoffen gelösten Dipolstoffes monoton mit wachsender Konzentration des letzteren abfällt, einen gewissen Sinn; dagegen hat das gleiche Verfahren bei den Alkoholen, bei denen die Orientierungspolarisation unter sonst gleichen Bedingungen in ihrer Konzentrationsabhängigkeit Maxima und Minima aufweist, jeden Sinn verloren, da hier das durch die Normalität der unverdünnten Dipolflüssigkeit bestimmte Verhältnis der beiden Extremwerte (für Dampf, d. h. kleinste und für unverdünnte Dipolflüssigkeit, d. h. größtmögliche Konzentration) nurmehr eine formale Bedeutung hat, wie am deutlichsten wird, wenn man die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation innerhalb einer homologen Reihe in der bei HENNINGS geübten Art[1]) vergleicht. KEUTNER und POTAPENKO lassen nun bei der Auswertung ihrer Versuchsergebnisse alle diese Gesichtspunkte außer acht, indem sie das bei den Ketonen unter Umständen zulässige Verfahren der Anwendung des in der oben beschriebenen Weise zu bestimmenden Assoziationsfaktors primitiv auf die Alkohole übertragen. Wie sehr sie damit ihre Untersuchung der sicheren Grundlage berauben, zeigt der Umstand, daß sie gerade die verdünnten Lösungen der Alkohole, bei denen doch die einfachsten Verhältnisse hinsichtlich der Assoziation bestehen, aus ihrer Betrachtung ausschließen müssen, da hier angeblich „neue, bisher noch nicht erfaßbare Assoziationseffekte“ auftreten; das gleiche zeigt vielleicht noch schärfer ihre aus den formal errechneten Assoziationsfaktoren abgeleitete, den Tatsachen widersprechende[2]) Behauptung, nach der die höheren Glieder in der Reihe der aliphatischen Alkohole „unassoziiert“ sein sollen. Wenn dann aber auf solcher bereits unsicheren Grundlage aus der Tatsache, daß die einfachen aliphatischen Alkohole unabhängig von der Länge des Kohlenwasserstoffrestes das gleiche Dipolmoment haben, der Schluß gezogen wird, Träger des Dipolmomentes sei allein die *OH*-Gruppe, „während der Rest des Moleküls praktisch nichts dazu beiträgt“, und wenn daraus weiter abgeleitet wird, nur die *OH*-Gruppe spreche auf die orientierende Wirkung des äußeren Feldes an, so wird damit den von KEUTNER und POTAPENKO gezogenen Schlüssen völlig der Boden entzogen. Das Dipolmoment der *OH*-

[1]) CHR. HENNINGS, loc. cit., Fig. 5 auf S. 278. [2]) So zeigt z. B. Hexylalkohol nach Ausweis von Messungen der Mischungswärmen und der Molekulargewichte das gleiche Verhalten wie die niederen Glieder der homologen Reihe. Siehe hierzu K. L. WOLF, H. PAHLKE und K. WEHAGE, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 1 sowie E. STEURER und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. **39** (1938) 101.

Gruppe setzt sich nämlich, wie seit langem bekannt ist[1]) und worüber auch STUART, auf den sich KEUTNER und POTAPENKO berufen, nicht im unklaren läßt[2]), aus einer Reihe von Bindungsmomenten zusammen, von denen neben demjenigen der *OH*-Bindung das der *CO*-Bindung nicht zu vernachlässigen sein dürfte. Wenn dem aber so ist, müßte der von KEUTNER und POTAPENKO bestimmte „Radius des frei drehenden Gebildes“ auf die gegenüber dem Molekülrest bewegliche $-C\overset{O}{\diagup\diagdown}H$-Gruppe, nicht aber auf die *OH*-Gruppe bezogen werden. Unbeschadet der Frage, wie weit die von KEUTNER und POTAPENKO hinsichtlich der Assoziation gemachten Voraussetzungen das Ergebnis bereits verfälschen, wäre also nicht nur beim Glycerin, wo nach ähnlichem Verfahren völlig unhaltbare „Radien“ errechnet werden, sondern auch bei den Alkoholen die Bedeutung derartig errechneter Radien erneut zu erfragen[3]).

Wenn nun bei der Einwirkung eines äußeren Feldes neben dem *OH*-Moment bei den Alkoholen das *CO*-Moment nicht übersehen werden darf, so muß andererseits dort, wo die Wechselwirkung der Alkoholmoleküle untereinander oder mit anderen Dipolmolekülen hervortritt, oft gerade die Wirkung der *OH*-Gruppe als allein bestimmend angesehen werden. In die Wechselwirkung zwischen molekularen Dipolen, die nicht nur die Assoziation sondern oft auch die Löslichkeit bedingt, geht nämlich neben der Größe der Momente deren gegenseitiger Abstand sehr empfindlich ein. Da nun aber der *OH*-Dipol sehr viel leichter zugänglich ist, d. h. sehr viel mehr an der Moleküloberfläche liegt, als der *CO*-Dipol, wird der erstere bei der Wechselwirkung der Alkoholmoleküle untereinander oft sehr viel stärker in Erscheinung treten können als der *CO*-Dipol. Dem entspricht es, daß die Alkohole stark assoziiert sind, während die Aldehyde, wo der *CH*-Dipol klein, der *CO*-Dipol tiefer in das Molekül eingebaut ist, wesentlich weniger ausgeprägt zur Assoziation neigen.

[1]) Siehe etwa in der zusammenfassenden Darstellung von K. L. WOLF und O. FUCHS in MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik, Bd. IV, 3, Braunschweig 1933, oder in Bd. 6, I, B des Hand- und Jahrbuchs der chemischen Physik, Leipzig 1935. [2]) H. A. STUART, Molekülstruktur. Berlin 1934. S. 140f. [3]) Wenn bei den Alkoholen verschiedene Arten von Übermolekülen vorliegen, die sich in Moment und Größe unterscheiden, müßte entsprechend dem Auftreten verschiedener Relaxationszeiten mit einer komplexen Struktur der Absorption und Dispersion im Resonanzgebiet gerechnet werden. Anzeichen für das Auftreten mehrerer Relaxationszeiten liegen bereits vor.

Des weiteren können Alkohole mit ihrem *OH*-Dipol wesentlich stärker mit Wassermolekülen in Wechselwirkung treten als etwa die Chloralkyle mit tieferliegendem Dipol; daraus erklärt sich der Unterschied in der Wasserlöslichkeit. Wie Nichtbeachtung des besonderen Charakters des *OH*-Dipols Anlaß zu hier falschen Schlüssen gibt, zeigte sich ebenfalls wieder in allerletzter Zeit, als bei dem Versuch des Nachweises des Bestehens einer besonderen Wasserstoffbindung weder der Unterschied in dem Assoziationsbestreben von Alkohol und Aldehyd noch die verschiedene Wasserlöslichkeit von Alkoholen und Chloralkylen richtig gewertet wurden[1]).

Die Beispiele ließen sich vermehren; die oben angeführten mögen aber hinreichen, darzutun, daß bei dem Umgehen mit molekularen Dipolmomenten nicht allzu summarisch verfahren werden darf.

[1]) B. Eistert, Mesomerie. Stuttgart 1938.

Kirchheimbolanden, im März 1939.

Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. V[1]).

Der Einfluß verschiedener Reaktionsarten auf die Polymolekularität[2]).

Von

G. V. Schulz.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 3. 39.)

Bei der bisherigen Ableitung der Verteilungsfunktion von Polymerisaten wurde angenommen, daß das Wachstum jedes Kettenmoleküls durch einen Primärakt angeregt und durch einen Abbruchvorgang beendet wird. Diese Ableitung wird jetzt für folgende Varianten dieses einfachsten Mechanismus ergänzt:

1. Einheitliche Koppelung. Diese tritt dann auf, wenn die Moleküle aus mehreren Primärketten bestehen, derart, daß jedes in einem Polymerisat vorhandene Molekül den gleichen Koppelungsgrad hat. Die hierdurch entstehende Verteilung ist einheitlicher als die der Primärketten. In diese Kategorie gehören die Fälle, daß ein angeregtes Molekül nach zwei Seiten wächst, oder daß der Abbruch in der Kombination zweier wachsender Ketten besteht.

2. Statistische Koppelung. Diese tritt dann ein, wenn für jede wachsende Kette eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür besteht, daß sie sich vor ihrem Abbruch mit einer anderen vereinigt. Es entstehen dann Moleküle, die in statistischer Weise aus mehreren Primärketten zusammengesetzt sind. Die hierbei auftretende Verteilung ähnelt sehr stark der, die ohne Koppelung entsteht.

3. Polymerisationsgleichgewicht. Ein solches bildet sich aus, wenn sich bei der Polymerisation bereits die Gegenreaktion bemerkbar macht (Krackprozeß), was besonders bei höheren Polymerisationstemperaturen geschehen kann. Hierbei entsteht eine Verteilung, die formal identisch mit der von Polykondensationsprozessen ist, mit einer etwas anderen Bedeutung der Konstanten.

Es wird ein quantitatives Maß für die Uneinheitlichkeit vorgeschlagen und der Begriff des polymolekularen Stoffes genauer definiert (genetische Definition).

I. Fragestellung.

Stellt man durch Polymerisation oder Kondensation einen makromolekularen Stoff her, so erhält man mit den heute im Laboratorium zur Verfügung stehenden Mitteln kein einheitliches Produkt, sondern

[1]) Bisherige Mitteilungen über Kettenpolymerisationen: I: G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187; II: **36** (1937) 184. III: Angew. Chem. **50** (1937) 767. IV: Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 246. (Im folgenden als loc. cit. I bis IV zitiert). [2]) Gleichzeitig 213. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. 212. Mitteilung: H. Staudinger und I. Jurisch, Papierfabrikant **1939**, im Druck.

ein Gemisch Polymerhomologer[1]), das allerdings nicht regellos ist, sondern in dem eine bestimmte Verteilung der verschiedenen Polymerisationsgrade vorliegt. Ein solches Gemisch, das sich in definierter Weise aus Molekülen verschiedener Größe zusammensetzt, bezeichnen wir als polymolekularen Stoff[2]). Zur Charakterisierung eines derartigen Stoffes hinsichtlich seines Molekulargewichtes sind zwei Größen notwendig, sein mittleres Molekulargewicht (bzw. sein mittlerer Polymerisationsgrad) und die in ihm vorliegende Verteilung der verschiedenen Molekulargewichte. Diese Verteilung wird durch eine Funktion zum Ausdruck gebracht, die sich berechnen läßt, wenn man den Reaktionsmechanismus kennt, und die durch Fraktionierversuche oder mit der Ultrazentrifuge experimentell ermittelt werden kann[3]). Eine Kenntnis der Verteilungsfunktionen hochmolekularer Stoffe ist aus zwei Gründen von Bedeutung; einmal, weil von dieser Funktion sämtliche Eigenschaften eines Stoffes mehr oder weniger abhängen, andererseits, weil von ihr aus Schlüsse auf den bei seiner Entstehung wirksamen Reaktionsmechanismus möglich sind.

Die Funktionen, mit denen im folgenden gerechnet wird, und die in einer früheren Arbeit genauer auseinandergesetzt sind[4]), seien noch einmal kurz zusammengestellt. Die **Häufigkeitsverteilungsfunktion** gibt an, wieviel Mole n_P vom Polymerisationsgrad P in einem Grundmol des polymolekularen Stoffes enthalten sind:

$$n_p = h(P). \tag{1}$$

Die **Massenverteilungsfunktion** gibt an, wieviel Gramm m_P vom Polymerisationsgrad P in 1 g des Stoffes enthalten sind. Sie geht aus (1) durch Multiplikation mit P hervor:

$$m_p = P\,h(P). \tag{2}$$

Für viele Operationen ist es günstig, den Polymerisationsgrad als stetig veränderliche Größe aufzufassen. Die Häufigkeitsverteilungsfunktion gibt dann an, wieviel Mole dn mit einem Polymerisationsgrad zwischen P und $P+dP$ in einem Grundmol vorhanden sind:

$$dn = h(P)\,dP \tag{3}$$

entsprechend ist dann

$$dm = P\,h(P)\,dP. \tag{4}$$

Setzen wir $dP = 1$, so geht dn in n_p bzw. dm in m_p über, und aus den Gleichungen (3) und (4) entstehen die Gleichungen (1) und (2). Das ist korrekt, so lange $1 \ll P$ ist, was bei den hier interessierenden Problemen fast immer mit guter Näherung der Fall ist.

[1]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 3022. Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. S. 7. [2]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **44** (1938) 102. Vgl. auch Abschnitt V dieser Arbeit. [3]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27. R. Signer und H. Gross, Helv. chim. Acta **17** (1934) 726. [4]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27.

Die Molzahl n aller in 1 Grundmol enthaltenen Moleküle ist:

$$n = \int_{P=0}^{P=\infty} h(P)\,dP. \tag{5}$$

Der mittlere Polymerisationsgrad (der mit dem osmotisch gemessenen übereinstimmt) ist durch die Gleichung

$$P = \frac{1}{n} = \frac{1}{\int_0^\infty h(P)\,dP} \tag{6}$$

gegeben.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde die Verteilungsfunktion von Polymerisaten auf Grund der Vorstellung abgeleitet, daß der Polymerisationsvorgang eine Kettenreaktion[2]) ist, die sich aus drei Teilvorgängen zusammensetzt: Primärakt, Kettenwachstum und Kettenabbruch. Im Primärakt gerät ein monomeres Molekül in einen angeregten Zustand[3]), der es dazu befähigt, ein weiteres Molekül unter Aufrechterhaltung des Anregungszustandes anzulagern. Es findet dann fortlaufend eine weitere Anlagerung statt (Kettenwachstum), bis durch eine neue Reaktion (Kettenabbruch) der angeregte, wahrscheinlich radikalartige Zustand aufgehoben wird (Kettenabbruch). Bisher wurden Kettenlängen bis zu etwa 10000 Gliedern beobachtet[4]).

Nimmt man an, daß ein angeregtes Molekül nur nach einer Seite weiterwächst, daß also zur Beendigung des Kettenwachstums nur ein Abbruchvorgang notwendig ist, so erhält man für die Häufigkeitsverteilung

$$n_P = \ln^2 \alpha \cdot \alpha^P \tag{7}$$

und für die Massenverteilung

$$m_P = P \ln^2 \alpha \cdot \alpha^P. \tag{8}$$

Die Funktion h ist also in diesem Falle

$$h(P) = \ln^2 \alpha \cdot \alpha^P. \tag{9}$$

Die Konstante α ist durch die Gleichung

$$\alpha = 1 - v_C / v_B \tag{10}$$

gegeben, worin v_C die Geschwindigkeit des Kettenabbruches, v_B die des Kettenwachstums ist.

---

1) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379. 2) Vgl. H. STAUDINGER, Buch S. 148. — G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. I—IV. 3) Nach G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN (loc. cit., I, II) beträgt die Aktivierungsenergie des Primäraktes 23·5 kcal. 4) Vgl. G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. I.

Durch Einsetzen von (9) in Gleichung (5) erhält man

$$n = -\ln \alpha\,, \tag{12}$$

und setzt man (12) in Gleichung (6) ein, erhält man den mittleren Polymerisationsgrad

$$P = -1/\ln \alpha\,.$$

Ist $v_B \gg v_C$, was bei den hier behandelten Reaktionen allgemein zutrifft, so ist $\ln \alpha = -v_C/v_B$ und wir erhalten

$$P = v_B/v_C\,. \tag{13}$$

Zum Vergleich mit den in den nächsten Abschnitten berechneten Verteilungen sind in Fig. 1 Massenverteilungsfunktionen nach Gleichung (8) graphisch dargestellt.

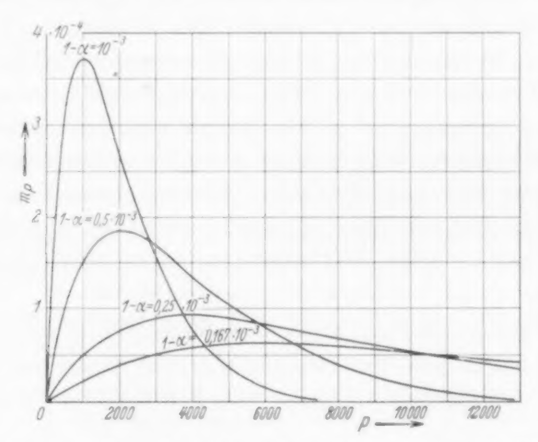


Fig. 1. Massenverteilungsfunktionen ohne Koppelung nach Gleichung (7).

Die den vier Kurven entsprechenden mittleren Polymerisationsgrade sind 1000, 2000, 4000 und 6000. Die mittleren Polymerisationsgrade sind gleich denen des Maximums.

Die bisher mitgeteilten Versuche am Polyisobutylen und Polystyrol[1]) ergaben Verteilungen, die in erster Näherung durch die Gleichungen (7) bis (9) wiedergegeben werden können. Genauere Versuche, die wir inzwischen am Polystyrol ausführten[2]), zeigten jedoch gewisse Abweichungen. Dies veranlaßte mich, die Verteilungsfunktionen durchzurechnen, die sich ergeben, wenn man einige Varianten des oben beschriebenen einfachsten Reaktionsmechanismus

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379. G. V. Schulz und E. Husemann, loc. cit. I. [2]) Vgl. die nachfolgende Arbeit von G. V. Schulz und A. Dinglinger.

der Rechnung zugrunde legt. Folgende drei Mechanismen wurden durchgerechnet:

1. Das im Primärakt angeregte Molekül wächst nach zwei Richtungen weiter. Das ist besonders dann anzunehmen, wenn die Zwischenstufen der Reaktion Diradikale sind[1]). Ferner wurde von SCHULZ und HUSEMANN auch die Möglichkeit erwogen, daß bei Anregung der Polymerisation durch Peroxyde das Wachstum nach drei Richtungen von dem primär angeregten Molekül aus erfolgt[2]). Jedes ausgewachsene Molekül läßt sich dann als zusammengesetzt aus mehreren Primärketten auffassen, für die die Verteilungsfunktionen (7) bis (9) gelten, und die nach statistischen Gesetzen kombinieren. In die gleiche Kategorie gehört auch der Fall, daß die Ketten zwar nur nach einer Richtung wachsen, daß das fertige Molekül jedoch durch Verwachsung zweier Primärketten (z. B. an ihrer endständigen freien Valenz) zustande kommt. Wir wollen den Vorgang, bei dem die endgültigen Moleküle aus mehreren Primärketten zusammengesetzt sind, als Kettenkoppelung bezeichnen. Dis bisher besprochenen Fälle haben das Gemeinsame, daß jedes Molekül eines Polymerisates die gleiche Anzahl von Primärketten enthält. Diese Art der Koppelung sei als einheitliche Koppelung bezeichnet. Die nachfolgend gegebene Rechnung zeigt, daß die hierbei entstehenden Verteilungen einheitlicher sind als die der Primärketten.

2. Andererseits lassen sich eine Reihe von Mechanismen denken, bei denen mehrere Primärketten in ungeordneter Weise ein Makromolekül zusammensetzen. Wächst beispielsweise eine Primärkette nach zwei Seiten, und sind die Zwischenstufen des Wachstums Diradikale, so besteht die Möglichkeit, daß diese sich mit Hilfe ihrer freien Valenzen vereinigen. Da hierbei immer wieder Diradikale entstehen, kann dieser Vorgang sehr lange weitergehen, bis durch einen Kettenabbruch die endständigen freien Valenzen abgesättigt werden. — Zu einem ähnlichen Resultat würde ein Vorgang führen, durch den FLORY[3]) die von STAUDINGER und SCHULZ[4]) aufgefundene Molekülverzweigung erklärt. Er nimmt an, daß im Wachstum befindliche Ketten mit ihrer freien Valenz an andere Ketten seitlich anwachsen[5]).

[1]) H. STAUDINGER, Buch S. 148ff. [2]) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. IV. [3]) P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 241. [4]) H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320. [5]) Für das Polystyrol trifft das jedoch nicht zu, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden wird.

Bei diesem und dem vorher erwähnten Mechanismus würden die Makromoleküle aus einer Anzahl von Primärketten bestehen, die von Molekül zu Molekül verschieden und rein statistisch verteilt wäre. Derartige Vorgänge seien daher als statistische Koppelung bezeichnet. Die Rechnung zeigt, daß hierbei für die Makromoleküle annähernd wieder die Verteilung der Primärketten herauskommt.

3. Auf Grund des bisher vorliegenden Materials konnte die Anschauung entwickelt werden, daß das mittlere Molekulargewicht der durch Polymerisation entstehenden Stoffe allein durch die Länge der Reaktionsketten bestimmt wird. Hierdurch unterscheiden sich die Polymerisationsvorgänge grundsätzlich von den Polykondensationsvorgängen, bei denen das Molekulargewicht des Reaktionsproduktes durch die Lage eines Kondensationsgleichgewichtes bestimmt wird[1]. Nun ist jedoch zu erwarten, daß auch bei Polymerisationen derartige Gleichgewichtsbeziehungen auftreten, wenn man sich der Temperatur nähert, bei der der polymere Stoff verkrackt wird. In diesem Fall wird der mittlere Polymerisationsgrad und die Verteilungsfunktion durch die Lage eines Polymerisationsgleichgewichtes bebestimmt. Auch hierfür soll im folgenden die Verteilung berechnet werden.

In den Abschnitten II bis IV werden die zu den drei Reaktionsmechanismen gehörenden Verteilungen durchgerechnet. Im Abschnitt V werden einige die Polymolekularität allgemein berührenden Fragen besprochen. Die Resultate dieser Arbeit sind in einem zusammenfassenden Bericht über Polymerisationen bereits kurz mitgeteilt worden[2].

II. Die Verteilung bei einheitlicher Koppelung.

Bei einheitlicher Koppelung besteht das Reaktionsprodukt aus Molekülen, die sämtlich aus der gleichen Anzahl von Primärketten zusammengesetzt sind. Diese Zahl bezeichnen wir als Koppelungsgrad k. Die Größenverteilung der Moleküle hängt ab vom Koppelungsgrad und der Größenverteilung der Primärketten. Für letztere legen wir Gleichung (7) zugrunde. Wir können also schreiben, wenn die

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 127. [2]) G. V. Schulz, Erg. exakt. Naturwiss. **17** (1938) 367. Die dort angegebene Gleichung (16) ist auf Grund der hier gegebenen Ableitung abzuändern. Auch die dort gegebene Fig. 7 muß deshalb zurückgezogen werden. An ihre Stelle tritt Fig. 4 dieser Arbeit.

entsprechenden Größen der Primärketten mit deutschen Buchstaben bezeichnet werden,

$$\mathfrak{n}_P = \text{const}\ \alpha^P. \tag{14}$$

Wir wollen bei der folgenden Ableitung schrittweise vorgehen, also zunächst den Fall betrachten, daß $k = 2$ ist, und dann zu höheren Koppelungsgraden übergehen. Wir gehen davon aus, daß die Häufigkeit eines Polymerisationsgrades proportional seiner Wahrscheinlichkeit ist. Letztere ist proportional der Summe der Wahrscheinlichkeiten seiner einzelnen Herstellungsmöglichkeiten. Nun läßt sich der Polymerisationsgrad P zusammensetzen aus zwei Ketten vom Polymerisationsgrad 1 und $P-1$, 2 und $P-2$, ..., x und $P-x$, ..., $P-1$ und 1. Es gibt also P derartige Kombinationen[1]). Die Häufigkeit jeder einzelnen dieser Kombinationen ist gleich dem Produkt der Häufigkeit ihrer beiden Primärketten. Die Häufigkeit der $x$ten Kombination ist also unter Berücksichtigung von (14)

$$h_x = \text{const}'\ \alpha^x \cdot \alpha^{P-x}. \tag{15}$$

Die Häufigkeit des Polymerisationsgrades P ist proportional der Summe der Häufigkeiten aller dieser Kombinationen, also

$$n_P = \text{const}' \sum_{x=1}^{x=P} h_x. \tag{16}$$

Aus (16) und (17) folgt

$$n_P = \text{const}' \sum_{x=1}^{x=P} \alpha^x \cdot \alpha^{P-x} = \text{const}'\ (\alpha^1 \alpha^{P-1} + \alpha^2 \alpha^{P-2} + \ldots$$

$$n_P = \text{const}'\ P \alpha^P. \tag{17}$$

Die Masse des Polymerisationsgrades P in 1 g Ausgangssubstanz ist demnach

$$m_P = \text{const}'\ P^2 \alpha^P. \tag{18}$$

Um den Wert der Konstante zu bestimmen, gehen wir zur differentialen Form der Massenverteilungsfunktion über

$$dm = \text{const}'\ P^2 \alpha^P dP,$$

deren Integration den Wert 1 ergibt (vgl. Einleitung). Es ist also

$$1 = \text{const}' \int_{P=0}^{P=\infty} P^2 \alpha^P dP.$$

Führen wir die Integration aus, so erhalten wir

$$\text{const}' = -\frac{\ln^3 \alpha}{2}. \tag{19}$$

[1]) Genau genommen erhält man $P/2$-Kombinationen, doch ist das für die Weiterrechnung ohne Belang.

Durch Einsetzen dieses Wertes in die Gleichungen (17) und (18) ergibt sich die Häufigkeitsverteilung

$$n_P = -\frac{1}{2}(\ln \alpha)^3 P\alpha^P \tag{20}$$

und die Massenverteilung

$$m_P = -\frac{1}{2}(\ln \alpha)^3 P^2 \alpha^P. \tag{21}$$

Die Verteilung für den Koppelungsgrad 3 erhält man, indem man die Moleküle vom Polymerisationsgrad P aus einer primären Kette und einer solchen vom Koppelungsgrad 2 zusammensetzt. Man kann dann die gleiche Betrachtung machen wie die, die zu den Gleichungen (15) bis (17) führte. Dabei ergibt sich für die Häufigkeitsverteilung

$$n_P = \text{const}'' \, P^2 \alpha^P \tag{22}$$

und für die Massenverteilung

$$m_P = \text{const}'' \, P^3 \alpha^P. \tag{23}$$

Die Konstante erhalten wir wieder durch Integration über die Massenverteilungsfunktion

$$1 = \text{const}'' \int_0^\infty P^3 \alpha^P \, dP$$

$$\text{const}'' = \frac{\ln^4 \alpha}{3!}.$$

Setzen wir diesen Wert in Gleichung (22) bzw. (23) ein, so erhalten wir

$$n_P = \frac{\ln^4 \alpha}{3!} P^2 \alpha^P. \tag{24}$$

$$m_P = \frac{\ln^4 \alpha}{3!} P^3 \alpha^P. \tag{25}$$

Man kann diese Ableitung beliebig oft wiederholen und erhält dann für den Fall, daß jedes Molekül aus k-Primärketten zusammengesetzt ist, die Verteilungsfunktionen

$$n_P = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^{k-1} \alpha^P, \tag{26a}$$

$$m_P = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^k \alpha^P. \tag{27a}$$

In differentieller Form lauten die Verteilungsfunktionen

$$dn = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^{k-1} \alpha^P \, dP, \tag{26b}$$

$$dm = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} P^k \alpha^P \, dP. \tag{27b}$$

Durch Integration von Gleichung (26b) über sämtliche Polymerisationsgrade erhalten wir die Zahl n der Mole in einem Grundmol Polymerisat:

$$n = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} \int\limits_{P=0}^{P=\infty} P^{k-1} \alpha^P \, dP = \frac{-\ln \alpha}{k}. \tag{28}$$

Das Minuszeichen entsteht dadurch, daß $\alpha < 1$, folglich der Logarithmus negativ ist. Der mittlere Polymerisationsgrad $\bar{P}$ ist nach (6) gleich dem Reziprokwert von n, also

$$\bar{P} = -k/\ln \alpha. \tag{29}$$

In Fig. 2 sind einige Massenverteilungsfunktionen nach Gleichung (27) mit steigendem Koppelungsgrad aufgetragen. Die erste Kurve zeigt die Verteilung der Primärketten nach Gleichung (8) mit $\alpha = 0{\cdot}999$. Der mittlere Polymerisationsgrad ist in diesem Fall 1000.

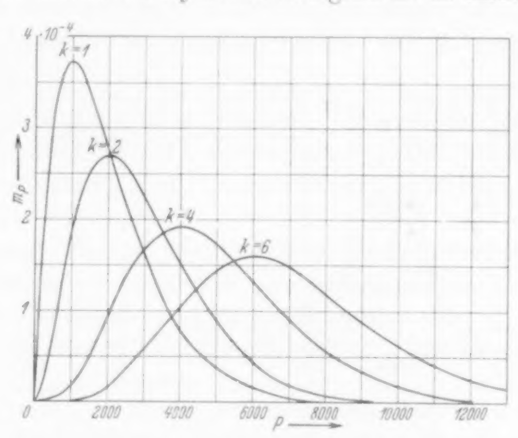


Fig. 2. Massenverteilungsfunktionen bei einheitlicher Koppelung nach Gleichung (27) für $1 - \alpha = 10^{-3}$.

Die Verteilungskurven sind sämtlich wieder Maximumkurven. Die Lage des Maximums erhalten wir, indem wir den Differentialquotienten von Gleichung (27a) gleich 0 setzen:

$$\frac{dm_P}{dP} = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!} \left(k P^{k-1} \alpha^P + P^k \alpha^P \ln \alpha\right) = 0,$$

$$k + P_{\max} \ln \alpha = 0,$$

$$P_{\max} = -k/\ln \alpha. \tag{30}$$

Man sieht durch Vergleich von (29) und (30), daß der Polymerisationsgrad des Massenmaximums gleich dem mittleren Polymerisationsgrad ist.

Ein Vergleich der Kurven von Fig. 2 zeigt, daß die Polymerisate mit wachsendem Koppelungsgrad immer einheitlicher werden. Auf den ersten Blick scheint dieses zwar nicht der Fall zu sein, da die Grundlinie der Kurven immer größer wird. Jedoch ist letztere kein sinngemäßes Maß für die Einheitlichkeit, da sie naturgemäß bei höheren Polymerisationsgraden anwachsen muß. Ein besseres Maß erhalten wir dadurch, daß wir abschätzen, innerhalb welcher Polymerisationsgrade 90% der Substanz liegt. Wir ziehen zu diesem Zweck von der Gesamtmasse die 5% ab, in denen die niedersten Polymerisationsgrade liegen, und ebensoviel vom oberen Ende der Kurve. Dann zeigt sich, daß 90% der Masse bei der Kurve für $k = 1$ zwischen $P = 300$ und 5000, bei $k = 2$ zwischen 700 und 6500, bei $k = 4$ zwischen 1600 und 9500 und bei $k = 6$ zwischen 3000 und 13000 liegen. Das Verhältnis der oberen zur unteren Grenze ist also in diesen Fällen etwa 17, 9, 6 und 4·5. Die Vereinheitlichung der Substanz bei wachsen-

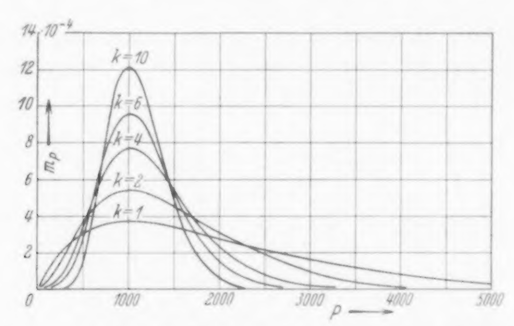


Fig. 3. Massenverteilungsfunktionen bei einheitlicher Koppelung nach Gleichung (27). Der mittlere Polymerisationsgrad ist bei allen Kurven der gleiche, der Koppelungsgrad k verschieden.

dem Koppelungsgrad geht noch deutlicher aus der Fig. 3 hervor. Hier sind eine Reihe Massenverteilungsfunktionen für den gleichen mittleren Polymerisationsgrad 1000 ausgerechnet, die verschiedenen Koppelungsgraden entsprechen. Man sieht an dem Steiler- und Engerwerden der Kurven, wie bei steigendem Koppelungsgrad die Einheitlichkeit zunimmt.

Ein quantitatives Maß der Uneinheitlichkeit wird im Abschnitt V abgeleitet.

III. Die Verteilung bei statistischer Koppelung.

Sind die Zwischenstufen der Polymerisation Diradikale, so kann das Wachstum am Kettenende in zwei verschiedenen Weisen unterbrochen werden, entweder durch Koppelung zweier Ketten mit Hilfe ihrer endständigen freien Valenzen, oder indem diese durch einen anderen Vorgang abgesättigt werden, z. B. durch Übergang eines H-Atoms. Folgendes Schema zeigt die beiden Möglichkeiten:

$$\left.\begin{array}{l} \cdots\cdots -\overset{R}{CH}-CH_2-\overset{R}{CH}-CH_2- \\ \cdots\cdots -\overset{R}{CH}-CH_2-\overset{R}{CH}-CH_2- \end{array}\right\} \begin{array}{l} \nearrow \; \begin{array}{l} \cdots\cdots -\overset{R}{CH}-CH_2-\overset{R}{CH}-CH_2 \\ \cdots\cdots -\overset{R}{CH}-CH_2-\overset{R}{CH}-CH_2 \end{array} \\ \searrow \; \left\{\begin{array}{l} \cdots\cdots -\overset{R}{CH}-CH_2-\overset{R}{CH}-CH_3 \\ \cdots\cdots -\overset{R}{CH}-CH_2-\overset{R}{C}=CH_2 \end{array}\right. \end{array}$$

Der Abbruch- und der Koppelungsvorgang werden je eine bestimmte Wahrscheinlichkeit besitzen, durch die der mittlere Koppelungsgrad des Polymerisates bestimmt wird. Die Häufigkeit der verschieden stark gekoppelten Moleküle hängt von der Koppelungswahrscheinlichkeit w ab.

Die gesamte Molzahl der Moleküle n_P vom Polymerisationsgrad P setzt sich nun aus verschiedenen Anteilen zusammen, nämlich dem Anteil den die Moleküle vom Koppelungsgrad 1, 2, ... x, ... liefern. Bezeichnen wir den Anteil, den die Moleküle vom Koppelungsgrad x liefern mit $n_{P(x)}$, so können wir setzen

$$n_P = n_{P(1)} + n_{P(2)} + \cdots . \tag{30}$$

Betrachten wir jetzt zunächst jeden Koppelungsgrad für sich allein, so können wir für diesen die für einheitliche Koppelung geltenden Verteilungsfunktionen des vorigen Abschnittes einsetzen. Nun gelten die Verteilungsfunktionen (26) und (27) jeweils für 1 Grundmol Ausgangssubstanz, während wir hier insgesamt von einem Grundmol ausgehen, so daß auf die einzelnen Koppelungsgrade nur ein Bruchteil dieser Menge entfällt. In der gesamten Menge aller Moleküle vom Koppelungsgrad x seien N_x-Grundmole enthalten[1]). Weiter sei $n^0_{P(x)}$ die Molzahl der Polymeren vom Polymerisationsgrad P und dem Koppelungsgrad x, die in einem Grundmole enthalten sind. Dann ist

$$n_{P(x)} = N_x n^0_{P(x)}, \tag{31}$$

[1]) Da von 1 Grundmol ausgegangen wird, ist also $N_1 + N_2 + N_3 + \ldots = 1$.

und nach Berücksichtigung von (30) ist

$$n_p = N_1 n^0_{P(1)} + N_2 n^0_{P(2)} + \cdots + N_x n^0_{P(x)} + \cdots. \tag{32}$$

Zur Ermittelung von N_x können wir uns an eine Überlegung anschließen, die FLORY[1]) zur Ableitung der Verteilung in Polykondensationsprodukten anstellte. Ein Molekül vom Koppelungsgrad x enthält im Innern $x-1$-Koppelungsstellen und an den Enden zwei Abbruchstellen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß am Ende einer Primärkette Koppelung eintritt, sei w; die, daß keine Koppelung, also Abbruch eintritt, ist dann $w-1$ (da jede Primärkette entweder gekoppelt oder abgebrochen wird). Die Wahrscheinlichkeit für Moleküle vom Koppelungsgrad x ist dann proportional $(1-w)^2 w^{x-1}$. Gehen wir speziell von 1 Mol Primärketten aus, so ist die gesamte Molzahl der in Molekülen vom Koppelungsgrad x enthaltenen Primärketten gleich $x(1-w)^2 w^{x-1}$. Gehen wir statt dessen von 1 Mol Monomeren aus, so gilt der gleiche Ausdruck für deren Molzahl in Molekülen vom Koppelungsgrad x, also ist[2])

$$N_x = x(1-w)^2 w^{x-1}. \tag{33}$$

Bei der Ausrechnung des Wertes für $n^0_{P(x)}$ ist zu berücksichtigen, daß die Verteilung der in diesem Abschnitt betrachteten Primärketten, da sie nach zwei Seiten wachsen, bereits den Koppelungsgrad 2 im Sinne der Ausführungen des vorigen Abschnittes haben. Die Zahl k in Gleichung (26) ist also gleich $2x$ zu setzen, so daß wir erhalten

$$n^0_{P(x)} = \frac{(-\ln\alpha)^{2x-1}}{(2x)!} P^{2x-1} \alpha^{2x}. \tag{34}$$

Durch Einsetzen der Werte aus (33) und (34) in Gleichung (31) ergibt sich dann

$$n_{P(x)} = x(1-w)^2 w^{x-1} \frac{(-\ln\alpha)^{2x+1}}{(2x)!} P^{2x-1} \alpha^P,$$

$$n_{P(x)} = \frac{(1-w)^2}{2\sqrt{w}} (\ln\alpha)^2 \alpha^P \left[\frac{(\sqrt{w})^{2x-1}(-\ln\alpha)^{2x-1}}{(2x-1)!} P^{2x-1} \right].$$

Nach Einführung von

$$\gamma = -\sqrt{w}\ln\alpha \tag{35}$$

und Berücksichtigung von (32) erhält man die Reihe

$$n_p = \sum_{x=1}^{x=\infty} n_{P(x)} = \frac{(1-w)^2}{2\sqrt{w}} (\ln\alpha)^2 \alpha^P \left(\gamma P + \frac{(\gamma P)^3}{3!} + \frac{(\gamma P)^5}{5!} + \cdots \right). \tag{36}$$

---

[1]) P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1877. [2]) Dieser Übergang von der Molzahl der Primärketten auf die Molzahl der Monomeren ist exakt, solange die durchschnittliche Länge der Primärketten in den Molekülen aller Koppelungsgrade gleich ist, was man ohne weiteres voraussetzen kann.

Man sieht, daß der Klammerausdruck gleich dem hyperbolischen Sinus ist. Wir erhalten also die Verteilungsfunktionen

$$n_P = \frac{(1-w)^2}{2\sqrt{w}} (\ln \alpha)^2 \alpha^P \mathfrak{Sin}(\gamma P), \tag{37}$$

$$m_P = \frac{(1-w)^2}{2\sqrt{w}} (\ln \alpha)^2 P \alpha^P \mathfrak{Sin}(\gamma P). \tag{38}$$

Zur Berechnung des mittleren Polymerisationsgrades bestimmen wir zunächst n (die Molzahl aller Moleküle in einem Grundmol Polymerisat). Es sei

$$\omega = \frac{(1-w)^2}{2\sqrt{w}} \ln^2 \alpha. \tag{39}$$

Dann ist die Häufigkeitsverteilungsfunktion in differentieller Form

$$dn = \omega \alpha^P \mathfrak{Sin}(\gamma P) dP. \tag{40}$$

Wir berücksichtigen, daß

$$\mathfrak{Sin}(\gamma P) = \frac{1}{2}(e^{\gamma P} - e^{-\gamma P})$$

ist, setzen dieses in Gleichung (40) ein und integrieren über sämtliche Polymerisationsgrade: Dann ist

$$n = \frac{\omega}{2}\int_0^\infty \alpha^P e^{\gamma P} dP - \frac{\omega}{2}\int_0^\infty \alpha^P e^{-\gamma P} dP. \tag{41}$$

Nach Einsetzen des Wertes für γ nach (35) in Gleichung (41) ergibt sich

$$n = \frac{\omega}{2}\int_0^\infty e^{P \ln \alpha (1-\sqrt{w})} dP - \frac{\omega}{2}\int_0^\infty e^{P \ln \alpha (1+\sqrt{w})} dP,$$

$$n = \frac{\omega}{2}\left[-\frac{1}{\ln \alpha (1-\sqrt{w})} + \frac{1}{\ln \alpha (1+\sqrt{w})}\right] = -\frac{1}{2}(1-w)\ln \alpha.$$

Der mittlere Polymerisationsgrad ist gleich dem Reziprokwert von n, also:

$$P = \frac{2}{-\ln \alpha (1-w)}. \tag{42}$$

Den Polymerisationsgrad des Massenmaximums P_{max} erhalten wir durch Differentiation der Massenverteilungsfunktion (38) nach P. Wir ersetzen wieder den Sinus durch die e-Funktion. Hierbei ist noch die Vereinfachung möglich, daß wir $e^{-\gamma P}$ neben $e^{\gamma P}$ vernachlässigen, da die erstgenannte e-Potenz nur bei den kleinsten Polymerisationsgraden etwas ausmacht, in der Nähe des Maximums jedoch bereits sehr klein ist. Wir erhalten dann an Stelle von (38)

$$m_P = \frac{\omega}{2} P \alpha^P e^{\gamma P} = \frac{\omega}{2} P \alpha^{P(1-\sqrt{w})}.$$

Durch Nullsetzen des Differentialquotienten

$$\frac{d m_P}{d P} = \frac{\omega}{2}\left[\alpha^{P(1-\sqrt{w})} + \ln\alpha\,(1-\sqrt{w})\,P\alpha^{P(1-\sqrt{w})}\right] = 0$$

erhalten wir für den Polymerisationsgrad des Maximums

$$P_{\max} = \frac{1}{-\ln\alpha\,(1-\sqrt{w})}. \tag{43}$$

Durch Vergleich der Gleichungen (42) und (43) erkennt man, daß für hohe Koppelungswahrscheinlichkeiten (wenn w dicht unter 1 liegt) $\bar{P} = P_{\max}$ ist, da dann $1 - w = 2(1-\sqrt{w})$ gesetzt werden kann. Für geringe Werte von w ergibt sich ein deutlicher Unterschied, und zwar ist bei diesen

$$\bar{P} > P_{\max}. \tag{44}$$

In Fig. 4 sind einige Massenverteilungsfunktionen nach Gleichung (38) dargestellt[1]). Da $\alpha = 1 - 0{,}004$ gesetzt wurde und die Primär-

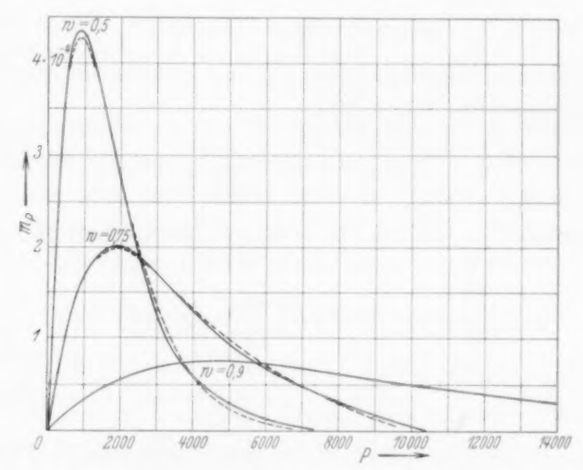


Fig. 4. Massenverteilungsfunktionen bei statistischer Koppelung nach Gleichung (38). $1 - \alpha = 0{,}004$; Koppelungswahrscheinlichkeit w ist variiert.

ketten bereits den Koppelungsgrad 2 haben, ist deren mittlerer Polymerisationsgrad 500. Die drei Kurven sind für Koppelungswahrscheinlichkeiten 0,5, 0,75 und 0,9 berechnet. Die mittleren Polymerisationsgrade der durch die Kurven dargestellten Polymerisate sind also 1000, 2000 und 5000. Man sieht, daß die Maxima in Übereinstimmung mit (44) etwas links von diesen Werten liegen.

[1]) Die Sin-Werte wurden den „Fünfstelligen Tafeln für Kreis und Hyperbelfunktionen ..." von K. Hayashi (Berlin und Leipzig 1928) entnommen.

Die Kurven ähneln außerordentlich stark denen der Fig. 1, die Polymerisaten ohne Koppelung entsprechen. Es erscheint daher als praktisch unmöglich, experimentell auf Grund der Verteilungskurven den Fall der statistischen Koppelung von dem ohne Koppelung zu unterscheiden. Dies wird besonders aus den gestrichelten Linien deutlich, die für Polymerisate ohne Koppelung mit dem gleichen Massenmaximum berechnet sind. Diese schmiegen sich so dicht an die für Koppelung geltenden an, daß auch bei beträchtlicher Versuchsgenauigkeit ein Unterschied nicht faßbar sein wird. Dagegen entstehen, wie im vorigen Abschnitt gezeigt worden ist, bei einheitlicher Koppelung Verteilungskurven, die sich gleich stark von denen unterscheiden, die bei statistischer Koppelung sowie ohne Koppelung auftreten.

IV. Polymerisationsgleichgewichte.

Bei den bisherigen Ansätzen wurde die Polymerisation als ein einseitig verlaufender Vorgang aufgefaßt. Der Polymerisationsgrad der entstehenden Produkte hing hiernach nur von der Länge der Reaktionsketten und etwaigen Koppelungsreaktionen ab. Von der Möglichkeit einer nachträglichen Spaltung bereits gebildeter Makromoleküle wurde abgesehen. Diese Auffassung des Polymerisationsvorganges ist durch die bisherigen experimentellen Erfahrungen recht gut begründet; es sind aber Grenzfälle denkbar, bei denen Krackprozesse bereits eine Rolle spielen können. Das kann einmal dadurch eintreten, daß die Polymerisation bei sehr hoher Temperatur vorgenommen wird, andererseits dadurch, daß die bei der Polymerisation entstehenden Bindungen so locker sind, daß auch bei einer nicht sehr hohen Polymerisationstemperatur bereits für jede geknüpfte Bindung eine merkliche Spaltungswahrscheinlichkeit besteht. In solchen Fällen würde der Polymerisationsgrad der entstandenen Makromoleküle nicht mehr in einfacher Weise von der Länge der Reaktionsketten abhängen, sondern er würde (wie auch sonst bei entgegengesetzt verlaufenden Reaktionen) einem Gleichgewicht zustreben, das für die hier untersuchten Reaktionen als Polymerisationsgleichgewicht bezeichnet sei.

Zur Ableitung der für Polymerisationsgleichgewichte gültigen Verteilungsfunktion machen wir die in erster Näherung sicher gültige Annahme, daß sämtliche bei der Polymerisation entstehenden Bindungen die gleiche Festigkeit haben. Die Wahrscheinlichkeit dafür,

daß eine Bindung gespalten wird, hängt dann nicht davon ab, ob sie sich in einem großen oder kleinen Molekül befindet. Auf Grund dessen, daß aus zwei Monomeren ein Dimeres reversibel entsteht, muß dann folgende Gleichgewichtsbeziehung gelten

$$\frac{c_2}{c_1^2} = K, \tag{45}$$

worin c_1 und c_2 die Konzentrationen von Monomeren und Dimeren, K die Gleichgewichtskonstante ist. Von den Konzentrationen c_1, c_2 usw., kommen wir auf die Molzahlen n_1, n_2 usw. der verschiedenen Polymeren, indem wir sie mit dem Volumen V des Systems multiplizieren. Wir bekommen dann, wenn wir berücksichtigen, daß jedes Polymere aus dem nächst niederen durch Anlagerung des Monomeren entsteht, folgende Reihe von Gleichungen[1])

$$\frac{K}{V} = \frac{n_2}{n_1^2} = \frac{n_3}{n_2 n_1} = \cdots = \frac{n_P}{n_{P-1} n_1}. \tag{46}$$

Hieraus ergibt sich

$$n_2 = n_1^2 \frac{K}{V},$$

$$n_3 = n_2 n_1 \frac{K}{V} = n_1^3 \left(\frac{K}{V}\right)^2$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$n_P = n_1^P \left(\frac{K}{V}\right)^{P-1} = n_1 \left(n_1 \frac{K}{V}\right)^{P-1}. \tag{47}$$

Hierbei ist n_P die Molzahl der Moleküle vom Polymerisationsgrad P im Volumen V.

Um einen Vergleich mit den früheren Verteilungsfunktionen zu bekommen, wollen wir wieder die Zahlen n_P auf 1 Grundmol Substanz beziehen. Wir lassen zu diesem Zweck den Wert von n_1 in (47) offen und schreiben dafür eine zunächst unbekannte Konstante hin

$$n_P = \text{const} \left(n_1 \frac{K}{V}\right)^{P-1}. \tag{48}$$

Die Massenverteilungsfunktion ist dann

$$m_P = \text{const}\, P \left(n_1 \frac{K}{V}\right)^{P-1}. \tag{49}$$

---

[1]) Einen ähnlichen Ansatz machen K. H. MEYER und A. VAN DER WYK (Helv. chim. Acta **20** (1937) 1321) für die Bildung von Assoziationskolloiden (Seifenmicellen). Vom Verfasser (Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 127) wurde bewiesen, daß dieser Ansatz auch richtig bleibt, wenn der Polymerisationsgrad P nicht nur aus dem Polymerisationsgrad $P-1$ durch Anlagerung eines Monomeren entsteht, sondern auch wenn sich Ketten beliebiger Länge zusammenlagern, bzw. in der Mitte gespalten werden.

Zur Ermittelung des Wertes für const summieren wir Gleichung (49) über sämtliche Polymerisationsgrade, wobei die Zahl 1 resultiert, da wir auf 1 Grundmol beziehen:

$$\sum_{P=1}^{P=\infty} m_P = 1 = \text{const}\,(1 + 2\,(n_1 K/V) + 3\,(n_1 K/V)^2 + \cdots)$$

$$\text{const} = (1 - n_1 K/V)^2. \tag{50}$$

Aus (48) und (50) folgt, wenn wir noch

$$\beta = K/V \tag{51}$$

setzen:

$$n_P = (1 - n_1\beta)^2 (n_1\beta)^{P-1}. \tag{52}$$

Wir können hieraus n_1 eliminieren, indem wir es nach Gleichung (52) ausrechnen. Wir finden dann

$$n_1 = (1 - n_1\beta)^2$$

$$n_1 = \frac{1}{2\beta^2}\,(1 + 2\beta - \sqrt{1 + 4\beta}). \tag{53}$$

Das ist der gleiche Ausdruck für n_1, der in einer früheren Arbeit für das Kondensationsgleichgewicht ausgerechnet wurde[1]), abgesehen davon, daß β in jener Arbeit eine andere Bedeutung hatte.

Setzen wir jetzt den Wert von n_1 aus Gleichung (53) in Gleichung (52) ein, so ergibt sich die Häufigkeitsverteilungsfunktion:

$$n_P = \frac{1}{\beta}\left[\frac{1}{2\beta}\,(1 + 2\beta - \sqrt{1 + 4\beta})\right]^P \tag{54}$$

und die Massenverteilungsfunktion:

$$m_P = \frac{P}{\beta}\left[\frac{1}{2\beta}\,(1 + 2\beta - \sqrt{1 + 4\beta})\right]^P. \tag{55}$$

Nehmen wir an, daß K sehr groß ist, d. h. daß der Polymerisationsprozeß gegenüber dem Krackprozeß stark überwiegt, so erhalten wir, da dann $\beta \gg 1$ ist,

$$n_P = \frac{1}{\beta}\,(1 - 1/\sqrt{\beta})^P, \tag{56}$$

$$m_P = \frac{P}{\beta}\,(1 - 1/\sqrt{\beta})^P. \tag{57}$$

Summieren wir über sämtliche Moleküle, so erhalten wir

$$n = \frac{1}{2\beta}\,(\sqrt{1 + 4\beta} - 1), \tag{58}$$

und nach Berücksichtigung von Gleichung (6)

$$\overline{P} = \frac{2\beta}{\sqrt{1 + 4\beta} - 1}. \tag{59}$$

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 127. Bezüglich der weiteren Ableitungen vgl. jene Arbeit.

Für große β ist
$$n = 1/\sqrt{\beta} = \sqrt{V/K} \tag{60}$$
und für den mittleren Polymerisationsgrad ergibt sich
$$P = \sqrt{\beta} = \sqrt{K/V}. \tag{61}$$
Man sieht, daß der mittlere Polymerisationsgrad mit der Wurzel aus der Verdünnung abnehmen muß.

Man könnte versuchen aus der Verteilungsfunktion eines Polymerisates darüber Aufklärung zu gewinnen, ob es durch eine einseitig verlaufende Reaktion oder durch ein Gleichgewicht entstanden ist. Leider ist dieses nicht möglich, da Gleichung (56) formal identisch mit Gleichung (7) ist. Das erkennt man, wenn man $\alpha = 1 - 1/\sqrt{\beta}$ setzt. Dann ist nämlich, wenn $\beta \gg 1$ ist, $\ln \alpha = -1/\sqrt{\beta}$. Setzen wir dieses in (56) ein so resultiert Gleichung (7). Infolgedessen sind die Verteilungsfunktionen der Fig. 1 auch für Polymerisationsgleichgewichte gültig. Man braucht nur für die dort angegebenen α-Werte jeweils $1 - 1/\sqrt{\beta}$ einzusetzen. Für kleinere β-Werte sind die Verteilungen in Fig. 5 dargestellt. Sie sind formal identisch mit den Verteilungsfunktionen, der durch ein Kondensationsgleichgewicht entstandenen Stoffe.

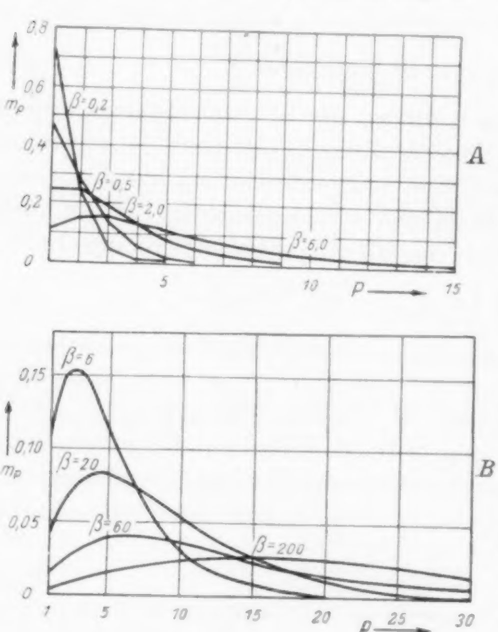


Fig. 5. Massenverteilungsfunktionen für Polymerisationsgleichgewichte nach Gleichung (57).

Leider ist es auch nicht möglich, aus der Gültigkeit von Gleichung (61) auf das Vorliegen eines Polymerisationsgleichgewichtes zu schließen. Hiernach müßte der Polymerisationsgrad umgekehrt proportional der Verdünnung sein. Indessen zeigten Schulz und Husemann[1]), daß unter bestimmten Umständen auch

[1]) G. V. Schulz und E. Husemann, loc. cit. II.

durch einseitig verlaufende Kettenreaktionen eine derartige Abhängigkeit des Polymerisationsgrades zustande kommen kann.

Man kann also weder aus der Konzentrationsabhängigkeit des Polymerisationsgrades noch aus der Verteilungsfunktion sichere Schlüsse auf das Vorliegen eines Polymerisationsgleichgewichtes ziehen. Diese Frage ist jedoch leicht auf einem anderen Wege zu entscheiden. Will man wissen, ob der bei einer bestimmten Temperatur entstehende Polymerisationsgrad durch ein Gleichgewicht bestimmt wird, so erhitzt man ein Polymerisat von höherem Polymerisationsgrad auf diese Temperatur. Herrscht bei dieser ein Polymerisationsgleichgewicht, so muß der höhere Polymerisationsgrad auf den durch das Gleichgewicht bestimmten niederen abgebaut werden. Ist das nicht der Fall (oder dauert das wesentlich länger als die Polymerisation bei dieser Temperatur), so ist der Polymerisationsgrad nicht durch ein Gleichgewicht bestimmt.

Um nachzuprüfen, ob das Polystyrol bei 132° in verdünnter Lösung (0·5% in Toluol) bereits unter dem Einfluß eines Polymerisationsgleichgewichtes gebildet wird, wurde vom Verfasser gemeinsam mit E. Husemann[1]) folgender Versuch gemacht. Polymerisiert man unter den angegebenen Bedingungen Styrol, so erhält man Moleküle mit einem mittleren Polymerisationsgrad von etwa 100[2]). Es wurde nun ein Polystyrol, das im unverdünnten Zustand bei 80° hergestellt war und einen Polymerisationsgrad von 3400 hatte, etwa 50 Stunden in 0·5-prozentiger Lösung in Toluol auf 132° erhitzt. Eine Probe war unter Stickstoff, eine andere unter Luft eingeschmolzen. Die erste zeigte nach der Herausnahme einen Polymerisationsgrad von 3200, die zweite war auf einen solchen von 1470 abgebaut. Man sieht daran, daß unter diesen Bedingungen durch Sauerstoff bereits ein oxydativer Abbau eintritt, daß jedoch die Moleküle gegen thermische Einwirkung noch sehr beständig sind (der geringe Abbau um 6% ist auf Spuren von Sauerstoff zurückzuführen). Durch diesen Versuch ist sichergestellt, daß die Polymerisation des Styrols bei 132° durch kein Polymerisationsgleichgewicht beeinflußt wird, und das die Höhe des Polymerisationsgrades ein Ergebnis reaktionskinetischer Beziehungen ist.

V. Maß der Uneinheitlichkeit und Begriff des polymolekularen Stoffes.

Es wäre von bedeutendem Vorteil, wenn man ein allgemein anwendbares Maß für die Uneinheitlichkeit polymolekularer Stoffe hätte. Wären alle in der Natur auftretenden Verteilungsfunktionen vom gleichen Typus (z. B. Gausssche Fehlerkurven), so wäre dieses Maß leicht zu finden; man brauchte dann nur einen Parameter dieser

[1]) Unveröffentlichter Versuch. [2]) G. V. Schulz, A. Dillinger und E. Husemann; wird demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

Kurven dazu zu benutzen. Da es aber sehr verschiedenartige Typen von Verteilungsfunktionen gibt[1]), die nicht ohne weiteres miteinander verglichen werden können, ist dieses nicht möglich. Um trotzdem zum Ziele zu kommen, ist es daher am besten, wenn man von einer mathematisch gut definierten Größe ausgeht, die auch experimentell faßbar ist und die genügend stark auf die Uneinheitlichkeit anspricht.

Es ist naheliegend, als Maß der Uneinheitlichkeit den Quotienten aus dem viscosimetrisch nach STAUDINGER bestimmten und dem mittleren Polymerisationsgrad P_η/P hierfür zu verwenden[2]). Dieser ist bei polymolekularen Stoffen, wie W. KERN zeigte[3]), stets größer als 1 und steigt mit wachsender Uneinheitlichkeit an. Wie früher[4]) nachgewiesen wurde, ist

$$P_\eta/P = \int_0^\infty h(P)\,dP \int_0^\infty P^2 h(P)\,dP. \qquad (62)$$

Dieser Quotient ist für völlig einheitliche Stoffe gleich 1, während man zweckmäßigerweise die Uneinheitlichkeit solcher Stoffe gleich 0 setzt. Wir wollen daher dem Quotienten noch um 1 vermindern und erhalten dann als Maß der Uneinheitlichkeit die Größe

$$U = \int_0^\infty h(P) \int_0^\infty P^2 h(P)\,dP - 1. \qquad (63)$$

Man könnte hiergegen einwenden, daß nur Stoffe mit streng linear gebauten Makromolekülen der STAUDINGERschen Viscositätsgleichung gehorchen, während Stoffe mit kugeligen Molekülen (Sphärokolloide) der EINSTEINschen Gleichung gehorchen, derzufolge die Viscosität unabhängig vom Molekulargewicht ist. Hierdurch entsteht jedoch keine Schwierigkeit, da man auch bei solchen Stoffen, wenn man ihre Verteilungsfunktion h ermittelt hat (z. B. durch Fraktionierung oder mit der Ultrazentrifuge), den Ausdruck (63) bilden kann und somit einen bestimmten Wert für U erhält.

In früheren Arbeiten[5]) wurde gezeigt, daß bei gut fraktionierten Stoffen, deren Verteilungsfunktion aus Ultrazentrifugenmessungen

[1]) Vgl. G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27 und die nachfolgende Arbeit. [2]) W. D. KRAEMER und E. O. LANSING (J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1369) schlagen dieses vor. [3]) W. KERN, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1439. [4]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27. [5]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **41** (1939) 466.

von Signer und Gross[1]) ermittelt werden konnte, $P_v/\overline{P} = 1{\cdot}05$, also $U = 0{\cdot}05$ ist. In Polymerisaten, deren Verteilung der Gleichung (7) gehorcht, ist $P_v/P = 2$, also $U = 1$. Auch bei statistischer Koppelung und bei Polymerisationsgleichgewichten muß, da deren Verteilungsfunktion mit der durch Gleichung (7) bestimmten sehr nahe verwandt ist, $U = 1$ sein. Das gleiche gilt für Stoffe, die durch Kondensationsgleichgewichte entstehen[2]).

Bei einheitlicher Koppelung muß dagegen die Uneinheitlichkeit, wie schon eine Betrachtung der Fig. 2 und 3 zeigte, mit wachsendem Koppelungsgrad kleiner werden. Sie läßt sich folgendermaßen ableiten. Setzen wir h aus Gleichung (26) in (63) ein, so erhalten wir, da

$$\int_0^\infty h(P)\,dP = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!}\int_0^\infty P^{k-1}\alpha^P\,dP = \frac{\ln \alpha}{k}$$

und

$$\int_0^\infty P^2 h(P)\,dP = \frac{(-\ln \alpha)^{k+1}}{k!}\int_0^\infty P^{k+1}\alpha^P\,dP = \frac{k+1}{\ln \alpha}$$

ist,

$$U = \frac{k+1}{k} - 1 = 1/k.$$

Man sieht hieraus, daß bei einheitlicher Koppelung die Uneinheitlichkeit mit dem Koppelungsgrad sehr stark abnimmt.

Zum Schluß sei noch kurz auf eine terminologische Frage eingegangen, nämlich, ob es zweckmäßiger ist, ein Gemisch von Molekülen verschiedenen Polymerisationsgrades als polymolekularen Stoff oder als polymolekulares Gemisch zu bezeichnen. Es erscheint mir nun als durchaus sinnvoll, ein System wie ein Polymerisat oder eine Fraktion trotz deren Uneinheitlichkeit als Stoff zu bezeichnen, da es eine natürliche Eigenschaft hochmolekularer Verbindungen ist, in molekular uneinheitlicher Form aufzutreten. Ein polymolekularer Stoff ist hinsichtlich seines Molekulargewichtes dann durch eine Verteilungsfunktion und das daraus ableitbare mittlere Molekulargewicht bestimmt. Unter einem polymolekularen Gemisch hätte man demgegenüber ein Stoffgemisch zu verstehen, das keine durch einen einheitlichen Vorgang definierte Verteilungsfunktion besitzt, z. B. ein Gemisch verschiedener Polymerisate und Fraktionen mit willkürlichen Mengenverhältnissen.

[1]) R. Signer und H. Gross, Helv. chim. Acta **17** (1934) 726. [2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 127.

Die eindeutige Verteilungsfunktion, die an Stelle eines einheitlichen Molekulargewichtes einen polymolekularen Stoff definiert, ist eine Folge davon, daß der Stoff durch einen einheitlichen Vorgang gebildet wird; z. B. durch Aufbau aus einem niedermolekularen Ausgangsprodukt (Polymerisation oder Kondensation), durch Abbau aus einem höhermolekularen Produkt, durch fraktionierte Fällung oder Lösung, wobei die funktionelle Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht die Verteilungsfunktion bestimmt. Diese „genetische" Definition des Begriffes „polymolekularer Stoff" ist auf alle synthetischen Verbindungen leicht anwendbar. Wie weit er auch für natürliche makromolekulare Stoffe verwendbar ist, kann zur Zeit nicht sicher entschieden werden, da z. B. im Bereich der Polysaccharide die Verteilungsfunktionen der nativen Verbindungen noch nicht bestimmt worden sind, und da ferner bei den Eiweißstoffen die Anwendbarkeit des Molekülbegriffes im chemischen Sinne noch nicht endgültig geklärt werden konnte.

Nachtrag bei der Korrektur: Die Zahl α hat im Abschnitt III eine etwas andere Bedeutung als im Abschnitt I. Um Mißverständnisse zu vermeiden, soll das noch klargestellt werden. Wie im Abschnitt I auseinandergesetzt wurde, ist ohne Koppelung

$$\alpha = 1 - \frac{v_c}{v_B}\,. \tag{10}$$

Im Fall, daß statistische Koppelung eintritt, wird das Wachstum der Primärketten außer durch den normalen Abbruch auch durch die Koppelungsreaktion unterbrochen. Wir haben daher in diesem Fall

$$\alpha = 1 - \frac{v_C + v_k}{v_B} \tag{10'}$$

zu setzen, wobei v_k die Koppelungsgeschwindigkeit bedeutet. Nun ist unter Berüchsichtigung der Definition der Koppelungswahrscheinlichkeit w

$$\frac{v_C}{v_k} = \frac{1-w}{w}$$

also

$$v_k = v_C\,\frac{w}{1-w}\,.$$

Setzen wir dieses in (10') ein, so erhalten wir

$$\alpha = 1 - \frac{v_C}{v_B}\,\frac{1}{1-w}\,.$$

In den Gleichungen des Abschnittes III hat also α überall diese Bedeutung.

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität.

Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VI[1]).

Die Verteilung der Molekulargewichte in Polymerisaten von Polystyrol[2]).

Von

G. V. Schulz und **A. Dinglinger.**

(Eingegangen am 6. 3. 39.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

Eine Reihe von Styrolpolymerisaten werden in Fraktionen zerlegt und daraus mit Hilfe einer verbesserten Auswertungsmethode die Verteilungsfunktionen bestimmt. Der Typus der Verteilungsfunktion ist nicht davon abhängig, ob man in verdünntem oder unverdünntem Zustand polymerisiert, ferner ob man die Reaktion bis zu 11% oder bis zu 70% Umsatz durchführt. Bei der Polymerisation tritt Koppelung mit dem Koppelungsgrad 2 ein, d. h. jedes Makromolekül besteht aus zwei Primärketten.

Die K_m-Konstanten für die viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung an Polystyrolen werden neu berechnet.

I. Fragestellung.

In den bisherigen Mitteilungen dieser Reihe wurde für die durch Polymerisationsreaktionen entstehenden polymolekularen Stoffe eine charakteristische Verteilungsfunktion abgeleitet und bei der Auswertung der Versuche verwendet, die mit den experimentellen Erfahrungen in erster Näherung sehr gut übereinstimmte. Genauere Fraktionierversuche an Polystyrolen zeigten dann gewisse Abweichungen von dieser Funktion, die den Anlaß zu einer Neuberechnung der Verteilungsfunktion unter der Annahme einiger Komplikationen des ursprünglich angenommenen Kettenmechanismus (Kettenkoppelung, Krackprozesse) gaben. Diese Berechnungen sind in der vorangegangenen Arbeit dargestellt worden. Im folgenden geben wir die Fraktionierversuche an Polystyrolen wieder, wobei wir gleichzeitig einige Verbesserungen in der Durchführung und Auswertung derartiger Versuche mitteilen.

---

[1]) Die im folgenden benutzten bisherigen Veröffentlichungen dieser Reihe sind: G. V. Schulz und E. Husemann, (I) Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187; (II) **36** (1937) 184; (IV) **39** (1938) 246. Sie werden als loc. cit. I—IV zitiert.

[2]) Gleichzeitig 214. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen, 213. Mitteilung voranstehend.

Die zu untersuchenden Polystyrole wurden so ausgewählt, daß außer der allgemeinen Frage nach der Verteilungsfunktion von Polymerisaten die beiden folgenden Teilprobleme geklärt werden konnten.

1. Es wäre denkbar, daß bei der Polymerisation in reiner flüssiger Phase eine andere Verteilung zustande kommt, als wenn die Polymerisation in verdünntem Zustand ausgeführt wird. Um dieses zu untersuchen wurde ein Polymerisat fraktioniert, das in reinem Zustand hergestellt war, und zwei weitere Präparate, die aus 20%igen Lösungen in Benzol bzw. Äthylbenzol hergestellt waren.

2. Es wurde gelegentlich der Einwand gemacht, daß am Anfang der Reaktion eine andere Verteilung entsteht als gegen Ende derselben. Um dieses zu entscheiden, wurde Styrol in Benzol einmal bis zu 11%, das zweite Mal bis zu 69% Umsatz polymerisiert, und die Verteilung in beiden Produkten bestimmt.

Als Ergebnis der Untersuchungen sei vorweggenommen, daß die eben beschriebenen Veränderungen der Reaktionsbedingungen die Verteilungsfunktion nicht beeinflussen. Die Verdünnung vermindert zwar sehr stark die mittlere Größe der entstehenden Moleküle, sie verändert jedoch nicht den Typus der Funktion, die die Verteilung über die verschiedenen Molekulargewichte bestimmt. Der allgemeine Typ der Verteilungsfunktion entspricht dem Koppelungsgrad 2, also jedes Molekül ist aus zwei Primärketten zusammengesetzt.

Die Klärung folgender methodischen Frage schien noch von Interesse. Die Zerlegung eines polymolekularen Stoffes in Fraktionen ist immer mit einer gewissen Willkür betreffs der Anzahl und Größe der verschiedenen Fraktionen verknüpft. Um zu entscheiden, ob hiervon die durch die Fraktioniermethode ermittelte Verteilungsfunktion beeinflußt wird, wurde ein Präparat zweimal fraktioniert, wobei die Anzahl der Fraktionen und ihr gegenseitiges Mengenverhältnis absichtlich stark verändert wurde. Es zeigte sich, daß dieses nicht von Einfluß auf die aus den Versuchen ermittelte Verteilungsfunktion ist (vgl. Fig. 2). Hierdurch gewinnt die Fraktioniermethode zur Bestimmung von Verteilungsfunktionen sehr an Sicherheit.

II. Versuchsmethoden.

Fraktionierung. Die Polystyrole wurden ebenso wie in früheren Versuchen in Methyl-Äthylketon gelöst und mit Methanol gefällt[1]. Da die Löslichkeit der Polystyrole stark von der Temperatur ab-

[1]) G. V. Schulz und E. Husemann, loc. cit. I.

hängt[1]), wurde zur Vermeidung von Temperaturschwankungen die Ausfällung und vor allem das Absitzenlassen der Fraktionen in einem Thermostaten vorgenommen, der innerhalb 0·1° regulierte.

Um eine eindeutige Reihenfolge von Fraktionen zu bekommen, wurde folgendermaßen vorgegangen. Die zuerst durch Methanolzusatz ausgefällte Fraktion wurde abgetrennt und wieder aufgelöst. Dann wurde von ihr, wieder durch Methanol, ein Teil ausgefällt, der als erste Fraktion gerechnet wurde. Die Reste dieser beiden Fraktionierungen wurden vereint und hieraus eine Fraktion abgetrennt, die dann ebenso wie die erste noch einmal fraktioniert wurde, usw. Auf diese Weise entsteht eine eindeutige Reihe von Fraktionen, die je zweimal fraktioniert und daher ziemlich einheitlich sind. Die niederste Fraktion wurde durch Eindampfen aller Rückstände erhalten. (In den Tabellen ist die Numerierung umgekehrt als hier, da für die Auswertung zweckmäßigerweise die niederste Fraktion mit 1 bezeichnet wird.) Jede Fraktion wurde noch einmal in Methanol umgefällt[2]), in einem Filtertiegel abfiltriert, gewogen und ihr Molekulargewicht bestimmt. Die Summe aller Fraktionen ergab bis auf einen Verlust von höchstens 3% die ursprünglich eingewogene Menge.

Fraktionierungen werden vielfach so ausgeführt, daß man den Stoff zunächst in wenige Hauptfraktionen zerlegt und jede von diesen dann noch einmal in Unterfraktionen aufteilt. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß sie es erlaubt, einen Stoff in einer kürzeren Zeit durchzufraktionieren als mit der von uns angewandten Methode (wir brauchten dazu etwa 3 Wochen). Jedoch hat die Methode den Nachteil, daß die mit ihr gewonnenen Fraktionen sehr unübersichtlich zusammenhängen, so daß man nur ein ungenaues Bild der Verteilungsfunktion erhält.

Molekulargewichtsbestimmung. Die Molekulargewichte wurden viscosimetrisch nach der STAUDINGERschen Gleichung bestimmt:

$$M = \frac{1}{K_m} \frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \quad (1)$$

(η_{sp} = spezifische Viscosität, c_{gm} = Konzentration in Grundmolen pro Liter.) Die K_m-Konstante wurde ermittelt, indem die Molekulargewichte von drei Fraktionen aus jeder Fraktionierreihe osmotisch bestimmt wurden (bei zwei Konzentrationen)[3]) und außerdem in verdünnter Lösung die spezifische Viscosität gemessen wurde. Das Er-

[1]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 321. [2]) Hierbei tritt kein Verlust ein; vgl. G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. I. [3]) Vgl. G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. II, IV.

gebnis dieser Versuche gibt Tabelle 1 wieder. Die drei Präparate waren bei 132° hergestellt und haben, wie man sieht, innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche K_m-Konstante ($0 \cdot 518 \cdot 10^{-4}$). Für die Molekulargewichte der direkt osmotisch gemessenen Fraktionen wurde in die Tabellen 3 bis 6 der osmotische Wert eingesetzt.

Tabelle 1. Bestimmung der K_m-Konstante durch Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Messungen.

Präparat	Fraktion	M (osmot.)	η_{sp}/c_{gm}	$K_m \cdot 10^4$	Mittelwert
I	4	68000	3·65	0·535	0·513
	5	105000	5·2	0·50	
	7	175000	8·8	0·505	
II	3	45000	2·50	0·555	0·525
	4	71000	3·65	0·525	
	6	135000	6·8	0·505	
III	5	53000	2·85	0·537	0·518
	7	80000	4·1	0·512	
	8	107000	5·4	0·504	
IV	4	93000	4·6	0·47	0·482
	7	185000	8·7	0·495	

Ermittelung der Verteilungsfunktion. Um aus einer Fraktionierreihe (vgl. Tabelle 3 bis 6) die Verteilungsfunktion zu bestimmen, ist noch folgendes zu berücksichtigen. Aus der Häufigkeitsverteilungsfunktion

$$dn = h(P)\,dP \tag{2}$$

erhalten wir durch Multiplikation mit dem Polymerisationsgrad die Massenverteilungsfunktion[1])

$$dm = P\,h(P)\,dP. \tag{3}$$

Integrieren wir letztere über alle Polymerisationsgrade, so erhalten wir 1, da die Funktion auf 1 g Ausgangssubstanz bezogen ist. Integrieren wir Gleichung (3) von 0 bis P, so erhalten wir, wie früher ausgeführt[2]), die integrale Verteilungsfunktion

$$\int^{P} dm = \int_{P=0}^{P} P\,h(P)\,dP. \tag{4}$$

Diese gibt die Gesamtmasse aller Moleküle an, deren Polymerisationsgrad kleiner als P ist, als Funktion von P. Differenzieren wir Gleichung (4) nach P, so bekommen wir wieder die Massenverteilungsfunktion (aus der sie durch Integration entstanden ist). Divi-

[1]) Genaueres steht in der Einleitung der voranstehenden Arbeit.

[2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379; **32** (1936) 27.

dieren wir letztere punktweise durch P, so erhalten wir die Häufigkeitsverteilungsfunktion.

Die Funktion (4) erhalten wir aus der Fraktionenreihe wie folgt. Ist der mittlere Polymerisationsgrad der $n$ten Fraktion P_n, so hat mit ziemlicher Annäherung die halbe Masse der Fraktion einen kleineren, die andere Hälfte einen größeren Polymerisationsgrad als P_n. Ferner enthalten die Fraktionen 1 bis $n-1$ alle Moleküle mit Polymerisationsgraden unter P_n. Summieren wir also die Massen der Fraktionen 1 bis $n-1$ und zählen die Hälfte der Fraktion n hinzu, so erhalten wir den zu P_n gehörenden Wert der Integralfunktion (4). Wenden wir dieses Verfahren der Reihe nach auf sämtliche Fraktionen an, so erhalten wir also eine Reihe von Wertepaaren der integralen Verteilungsfunktion. Diese Werte sind in der 3. Spalte der Tabellen 3 bis 6 angegeben.

In den Fig. 1 bis 4 sind nach den Tabellen zunächst die Integralkurven aufgezeichnet (linker Maßstab, I). Der Differentialquotient dieser Kurven, der durch Anlegen der Tangente graphisch bestimmt wurde, ist gleich der Massenverteilungsfunktion (rechter Maßstab, Kurve II), die in den hier untersuchten Fällen eine stark asymmetrische Maximumfunktion ergibt.

Die Fehlerquellen dieser Methode sind folgende:

1. Die Fraktionen sind im allgemeinen nicht völlig symmetrisch aufgebaut[1]), so daß der mittlere Polymerisationsgrad einer bestimmten Fraktion nicht massenmäßig genau in ihrer Mitte liegt. Diese Unsymmetrie ist jedoch nicht sehr groß und wird noch dadurch in ihrer Wirkung sehr eingeschränkt, daß jede Fraktion nur wenige Prozente der Gesamtmasse ausmacht. In den größten Fraktionen beträgt der hierdurch entstehende Fehler maximal 5% vom Polymerisationsgrad.

2. Die Fraktionen überschneiden sich etwas, so daß von zwei Nachbarfraktionen die kleinsten Moleküle der höheren kleiner sind als die größten der niederen. Sorgt man dafür, daß der Trennungsgang sehr gleichmäßig ist, und daß die Massen benachbarter Fraktionen sich nicht um größere Faktoren unterscheiden, so ist anzunehmen, daß diese Fehler sich gegenseitig weitgehend aufheben.

Man kann die Fehler, die hierdurch entstehen, gut nachkontrollieren, indem man ein und dieselbe Substanz zweimal fraktioniert unter weitgehender Veränderung der Anzahl und Masse der verschiedenen Fraktionen. Dieses wurde am Polystyrol II ausgeführt (vgl. Fig. 2). Man sieht, daß hierdurch kein Einfluß auf die Verteilungskurve ausgeübt wird. Man würde letztere durch die mit Kreisen bezeichneten Punkte genau so ziehen wie durch die mit Kreuzen bezeichneten.

[1]) Eine Berechnung der Verteilungsfunktionen von Fraktionen auf Grund der Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht wird in einer folgenden Arbeit gegeben.

III. Versuchsergebnisse.

Die untersuchten Polystyrole, die nach den in der Einleitung angegebenen Gesichtspunkten ausgewählt wurden, sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Die verwendeten Präparate.

Nr.	Herstellungsart	Umsatz %	η_{sp}/c_{gm}	$K_m \cdot 10^4$	$\bar{P}$
I	132°, 20% in Benzol	11	7·2	5·17	975
II	132°, 20% in Benzol	67	5·9	5·17	800
III	132°, 20% in Äthylbenzol	69	3·4	5·17	460
IV	140°, unverdünnt	60	9·2	4·8	1280

Das Ergebnis der Fraktionierversuche ist in den Tabellen 3 bis 6 enthalten. Die nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode berechnete integrale Verteilungsfunktion ist mit $\int^{P} dm$ bezeichnet. Die Massenverteilungsfunktionen (II) wurden, wie beschrieben, graphisch ermittelt. Die Funktionen sind in den Fig. 1 bis 4 dargestellt.

Tabelle 3. Fraktionierung von Polystyrol I ($\bar{P} = 975$).

Fraktion	%	$\int^{P} dm \cdot 10^2$	η_{sp}/c_{gm}	P
1	1·6	0·8	0·83	155
2	2·1	2·65	1·71	320
3	4·9	5·15	2·75	515
4*	8·4	12·8	3·65	655
5*	24·1	29·3	5·2	1010
6	13·4	48·3	7·2	1350
7*	17·7	63·65	8·8	1680
8	22·3	83·85	11·1	2070
9	5·0	97·5	16·3	3050

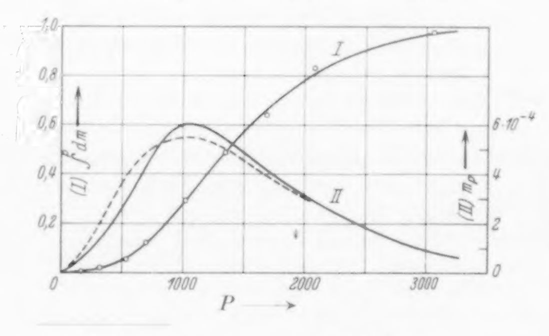


Fig. 1. Verteilungsfunktion von Polystyrol I.
I Integrale Verteilungsfunktion.
II Massenverteilungsfunktion,
——— gemessen,
- - - - - nach Gleichung (5) berechnet.

* Osmotisch gemessene Fraktionen.

Tabelle 4. Fraktionierung von Polystyrol II ($P = 800$).

Fraktion	%	$\int^P dm \cdot 10^2$	η_{sp}/c_{gm}	P
		1. Fraktionierung (○).		
1	3·4	1·7	0·91	169
2	3·7	5·25	1·95	363
3*	7·3	10·75	2·50	433
4*	16·8	22·8	3·65	6·80
5	24·9	43·7	4·85	900
6*	9·9	61·6	6·8	1300
7	26·5	79·25	7·9	1470
8	7·5	96·25	12·0	2240
		2. Fraktionierung (+).		
1	2·5	1·25	0·84	153
2	2·0	3·5	1·81	335
3	8·3	8·65	2·14	400
4	5·6	15·6	3·02	5·65
5	5·2	21·0	3·32	620
6	13·3	30·25	3·80	710
7	7·5	39·65	4·91	910
8	12·8	50·8	5·32	990
9	13·6	64·0	6·85	1280
10	5·5	73·55	7·42	1390
11	19·6	86·2	9·48	1760
12	4·1	97·95	13·35	2480

Fig. 2. Verteilungsfunktionen von Polystyrol II.

Tabelle 5. Fraktionierung von Polystyrol III ($P = 460$).

Fraktion	%	$\int^P dm \cdot 10^2$	η_{sp}/c_{gm}	P
1	2·0	1·0	0·26	48
2	9·1	6·55	1·22	227
3	7·5	14·85	1·85	345
4	14·8	26·0	2·50	465
5*	10·0	38·4	2·85	510
6	8·8	47·8	3·3	615
7*	21·5	62·95	4·1	770
8*	14·6	81·0	5·4	1030
9	5·5	91·5	6·2	1150
10	6·2	96·9	8·1	1510

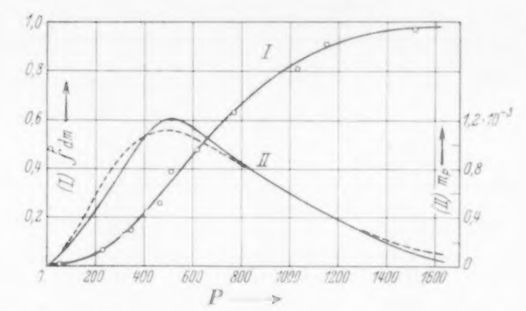


Fig. 3. Verteilungsfunktionen von Polystyrol III.

Tabelle 6. Fraktionierung von Polystyrol IV ($P = 1280$).

Fraktion	%	$\int^{P} dm \cdot 10^2$	η_{sp}/c_{gm}	P
1	2·3	1·15	0·51	102
2	4·4	5·5	2·46	495
3	5·2	9·3	3·70	740
4*	6·1	14·95	4·6	900
5	12·4	24·2	6·0	1210
6	7·3	37·1	7·2	1450
7*	23·7	49·5	8·7	1780
8	15·3	69·1	10·5	2110
9	8·3	80·85	12·3	2610
10	10·1	90·05	15·5	3110
11	4·9	97·55	19·4	3880

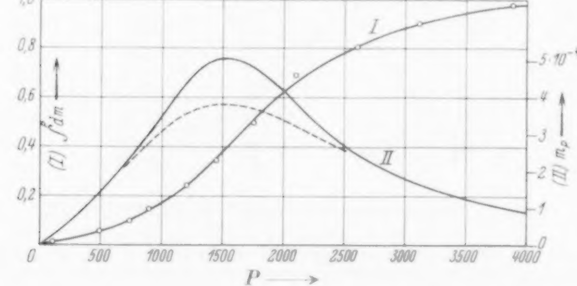


Fig. 4. Verteilungsfunktionen von Polystyrol IV.

Vergleichen wir die Kurven II aus den vier Figuren, mit den in der vorangegangenen Arbeit für gleichmäßige Koppelung angegebenen Kurven (Fig. 2 und 3 jener Arbeit), so ist eine gute Übereinstimmung mit den für den Koppelungsgrad 2 erhaltenen Verteilungen festzustellen. Diese gehorchen der Gleichung

$$m_P = -\frac{1}{2} \ln^3 \alpha P^2 \alpha^P. \tag{5}$$

In den Fig. 1 bis 4 sind die nach Gleichung (5) berechneten Kurven gestrichelt eingezeichnet. Zur Berechnung mußte der Wert von α ermittelt werden. Hierzu dient Gleichung (30) der vorangegangenen Arbeit, derzufolge

$$-\ln \alpha = k/P_{max} \tag{6}$$

ist. Für den Koppelungsgrad k wurde 2 eingesetzt. P_{max} ist der Polymerisationsgrad des Maximums.

Die Übereinstimmung der gefundenen und der gemessenen Kurven ist befriedigend[1]). Die geringe Abweichung bei kleineren Polymerisationsgraden ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß ein Teil der kleineren Moleküle in die höheren, zuerst ausgefällten Fraktionen geht, und infolgedessen die Massen der niederen Fraktionen etwas zu klein werden.

Die Versuche ergeben also, daß bei der thermischen Polymerisation des Styrols einheitliche Koppelung mit dem Koppelungsgrad 2 eintritt. Jedes Molekül eines Polymerisates ist demnach aus zwei Primärketten zusammengesetzt. Dies kann, wie in der vorangegangenen Arbeit auseinandergesetzt wurde, in zwei Weisen zustande kommen: Entweder dadurch, daß die Ketten nach zwei Seiten wachsen (z. B. über Diradikale als Zwischenstufen), oder daß immer zwei Ketten, von denen jede nur in einer Richtung wächst, durch Zusammenwachsen das endgültige Molekül ergeben. Auf Grund der bisherigen Versuche kann zwischen diesen beiden Möglichkeiten nicht entschieden werden.

Eine Entscheidung könnte getroffen werden, wenn man abzählt, wieviel Primärakte auf 1 Molekül entfallen. Im ersten Fall kommt auf 1 Molekül ein Primärakt, im zweiten Fall zwei. Regt man also die Polymerisation mit einer abgezählten Anzahl von Primärakten an und bestimmt die Menge der dadurch entstandenen Makromoleküle, so ist eine Entscheidung zwischen den beiden Fällen möglich.

In früheren Arbeiten wurden Verteilungskurven für Polyisobutylen und Polystyrol mitgeteilt, die uneinheitlicher als die hier gefundenen sind und besser mit den Verteilungen übereinstimmen, die ohne Koppelung entstehen. Beim Polystyrol konnten wir nachträglich feststellen, daß die Temperatur nicht in allen Teilen des Rohres, in dem polymerisiert wurde, übereinstimmte, auch unterlag die Temperatur zeitlichen Schwankungen. Diese Fehler wurden bei der Herstellung der hier benutzten Präparate vermieden, indem die Polymerisation in dem früher beschriebenen Thermostaten[2]) vorgenommen wurde.

---

[1]) Polystyrol II müßte etwas uneinheitlicher sein als Polystyrol I, da in den späteren Stadien der Polymerisation kürzere Ketten entstehen wie am Anfang. Es wurde jedoch in einer früheren Arbeit (Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379) gezeigt, daß die Verteilungsfunktion hierdurch nicht sehr stark beeinflußt wird.

[2]) G. V. Schulz und E. Husemann, loc. cit. I.

IV. Molekulargewichtsbestimmungen unter Berücksichtigung der Verteilungsfunktionen.

Am sichersten geschieht die Molekulargewichtsbestimmung eines makromolekularen Stoffes mit Hilfe des osmotischen Druckes[1]). Im Gebrauch handlicher und daher für große Reihenmessungen besonders gut geeignet ist die viscosimetrische Molekulargewichtsbestimmung nach STAUDINGER. Praktisch geht man so vor, daß man die viscosimetrischen Messungen nach Gleichung (1) auswertet und die K_m-Konstanten osmotisch bestimmt, wie es in dieser und den vorangegangenen Arbeiten geschehen ist. Nun entsteht bei derartigen Messungen leicht eine Fehlerquelle dadurch, daß bei wachsender Polymolekularität das viscosimetrische Molekulargewicht im Verhältnis zum mittleren (osmotischen) Molekulargewicht ansteigt. K_m-Konstanten, die man an Fraktionen bestimmt, kann man daher nicht ohne weiteres auf Polymerisate anwenden. Den Fehler kann man eliminieren, wenn man die Verteilungsfunktion h von Fraktionen und Polymerisaten kennt, denn wie früher nachgewiesen wurde[2]), ist das Verhältnis des viscosimetrischen und des mittleren Polymerisationsgrades durch die Gleichung

$$P_v/P = \int_0^\infty h(P)\,dP \int_0^\infty P^2 h(P)\,dP \tag{7}$$

gegeben. Nun ist bei einer Fraktion[3]) dieses Verhältnis gleich 1·05, also, wenn wir mit k_m die Konstante eines einheitlichen Stoffes, mit K_m die Konstante einer Fraktion bezeichnen, ist

$$k_m = K_m/1{\cdot}05. \tag{8}$$

Andererseits ist, wie in der vorangegangenen Arbeit nachgewiesen wurde, für Polymerisate mit dem Koppelungsgrad 2

$$K_m = 1{\cdot}5\,k_m, \tag{9}$$

wobei K_m die Konstante eines Polymerisates ist. Zur Umrechnung der aus Fraktionen ermittelten Konstanten in die von Polymerisaten gilt also

$$K_m = 1{\cdot}43\,K_m. \tag{10}$$

Das Molekulargewicht von Polymerisaten ist demnach aus der Viscosität nach der Gleichung

$$\overline{M} = \frac{1}{1{\cdot}43\,K_m}\,\frac{\eta_{sp}}{c_{gm}} \tag{11}$$

---

[1]) Ein Vergleich des osmotischen Druckes mit der Ultrazentrifuge ist bei G. V. SCHULZ (Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317) durchgeführt. [2]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27. [3]) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **41** (1939) 466.

auszurechnen, wobei K_m die unmittelbar an Fraktionen osmotisch bestimmte Konstante ist.

Man könnte die K_m-Konstanten auch durch direkten Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Messungen an Polymerisaten ermitteln. Das ist jedoch mit einer gewissen Unsicherheit verknüpft, da die niederen Anteile in Polymerisaten durch die Membran diffundieren können. Bei den Verteilungen, die in dieser Arbeit für Polystyrole ermittelt wurden, wird allerdings der hierdurch verursachte Fehler vom Polymerisationsgrad 1000 ab meistens zu vernachlässigen sein. Wir fanden z. B. für das unfraktionierte Polystyrol IV auf osmotischem Wege das Molekulargewicht 145000, das von dem viscosimetrischen (134000) nicht stark abweicht. Wegen der Diffusion der niedersten Anteile wird das osmotische Molekulargewicht immer eher etwas zu hoch ausfallen.

In den bisherigen Veröffentlichungen wurden für die K_m-Konstanten etwas andere Werte angegeben als in der vorliegenden Arbeit. Da in einer früheren Arbeit angenommen wurde, daß die K_m-Konstanten von Fraktionen 20% größer sind als die eines einheitlichen Stoffes, und da bisher bei der Ableitung der Verteilungsfunktion von Polymerisaten die Koppelung noch nicht berücksichtigt wurde, wodurch an Stelle von Gleichung (9) die Beziehung $K_m = 2\,k_m$ trat, wurde zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes von Polymerisaten

$$(\overline{K}_m = 1{\cdot}6\,K_m)$$

angenommen. Die auf diesem Wege berechneten Polymerisationsgrade sind um etwa 10% zu niedrig. In den späteren Arbeiten über Polystyrole werden die in den Gleichungen (8) bis (11) angegebenen Zahlenverhältnisse benutzt werden, die jetzt auf Grund einer eingehenderen Kenntnis der Verteilungsfunktionen aufgestellt werden konnten. In Tabelle 7 sind einige dieser Konstanten zusammengestellt.

Tabelle 7. Charakteristische Konstanten von unter Stickstoff polymerisierten Polystyrolen (Wärmepolymerisate).

Polymerisations-temperatur °C	η_{sp}/c_{gm}	$K_m \cdot 10^4$	$\overline{K}_m \cdot 10^4$	P
20	131	1·5	2·15	5900
80	30·7	0·61	0·87	3400
100·5	17·2	0·57	0·815	2020
132	11·3	0·51	0·73	1490
140	9·2	0·48	0·69	1280

Freiburg i. Br., Chemisches Laboratorium der Universität.

Die gegenseitige Beeinflussung der Valenzen im Kohlenstoffatom.

Von

Th. Förster.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 2. 39.)

Die Festigkeit der Bindung irgendeines Atoms an ein Kohlenstoffatom ist, wie durch zahlreiche unabhängige Untersuchungen bekannt ist, von dessen Nachbarbindungen abhängig. Insbesondere Mehrfachbindungen und gespannte Einfachbindungen verursachen starke Unterschiede gegenüber normalen Einfachbindungen. Diese Erscheinungen können im Rahmen der quantenmechanischen Theorie der homöopolaren Valenz auf die Besonderheit der Elektronenstruktur des vierwertigen Kohlenstoffes zurückgeführt und erklärt werden. Mit der SLATERschen Annahme lokalisierter Bindungen ergibt die HEITLER-LONDONsche Theorie unter Verwendung bereits vorliegender Modellkonstanten eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Die Behandlung der Ringspannungserscheinungen führt zu präziseren Aussagen als denen der klassischen BAEYERschen Spannungstheorie.

§ 1. Empirische Grundlagen.

Innerhalb des chemischen Erfahrungsbereiches hat sich die Vorstellung bewährt, daß in den Molekülen im wesentlichen nur Kräfte zwischen valenzmäßig unmittelbar aneinander gebundenen Atomen wirksam sind. Die Untersuchung der Molekülschwingungen in den Ultrarot- und RAMAN-Spektren hat dies bestätigt, indem sie ergeben hat, daß die Kräfte, die einer Abstandsänderung gebundener Atome entgegenwirken, weit größer sind als die zwischen nicht miteinander gebundenen Atomen. Die moderne quantenmechanische Valenztheorie hat zu einem Verständnis des eigenartigen Absättigungsmechanismus dieser Kräfte geführt, auf den dies zurückzuführen ist.

Es ist jedoch eine allgemeine Erfahrung der Chemie, daß trotzdem in vielen Fällen die verschiedenartigen Bindungen, die von einem mehrwertigen Atom ausgehen, nicht unabhängig voneinander sind, sondern sich wechselseitig beeinflussen. Auch dies ist neuerdings durch ultrarot- und RAMAN-spektroskopische Untersuchungen bestätigt worden. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die den meisten Bindungen eigentümlichen Valenzschwingungsfrequenzen unter dem Einfluß von Substitutionen an benachbarten Bindungen oft be-

trächtliche Änderungen erfahren, die nur durch analoge Veränderungen in den zugehörigen Valenzkräften erklärt werden können.

Auf diese Zusammenhänge hat vor allem KOHLRAUSCH auf Grund seiner zahlreichen RAMAN-spektroskopischen Untersuchungen hingewiesen[1]). Analoge Untersuchungen im photographischen Ultrarot sind von MECKE, GÄNSWEIN und VIERLING[2]) sowie von HERZBERG, PATAT und VERLEGER[3]) unternommen worden.

Beträchtliche Frequenzänderungen zeigen sich insbesondere bei Halogensubstitution, bei Einführung von Doppel- oder Dreifachbindungen sowie unter dem Einfluß von Ringspannung[4]). Besonders deutlich sind sie an den CH-Valenzschwingungsfrequenzen organischer Moleküle zu beobachten, die sonst, in gleichen Bindungsverhältnissen, ziemlich übereinstimmende Werte haben. Die Änderungen durch Halogensubstitution sind wahrscheinlich komplizierter Natur, da bei ihnen außer den normalen chemischen Valenzkräften noch elektrostatische Kräfte wirksam sind. Wir wollen uns hier im wesentlichen auf die Betrachtung von Kohlenwasserstoffen beschränken, bei denen Kräfte dieser Art wegen der praktisch gleichen Elektronenaffinitäten der beteiligten Atome nur eine untergeordnete Rolle spielen. Vor allem sollen die Einflüsse benachbarter Mehrfachbindungen und gespannter Einfachbindungen betrachtet werden.

Der erstgenannte dieser Effekte zeigt sich recht deutlich bei der Betrachtung der höchsten RAMAN-Frequenzen der Kohlenwasserstoffe, die, wenn man von einigen Unregelmäßigkeiten in den ersten Gliedern der homologen Reihen absieht, ziemlich übereinstimmend folgende Werte haben:

Paraffine	2960 cm^{-1}
Olefine und aromatische Kohlenwasserstoffe .	3070 cm^{-1}
Acetylene	3310 cm^{-1}

(Der Zusammenstellung sind die Werte aus LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen zugrunde gelegt.)

Es zeigt sich ein deutlicher Anstieg in den Frequenzen unter dem Einfluß mehrfacher Bindungen, der keineswegs kinematisch

[1]) Vgl. etwa K. W. F. KOHLRAUSCH, Der SMEKAL-RAMAN-Effekt (Struktur der Materie, XII). Springer 1931. S. 156ff. [2]) R. MECKE und O. VIERLING, Z. Physik **96** (1935) 559; **99** (1936) 204. P. GÄNSWEIN und R. MECKE, Z. Physik **99** (1936) 189. [3]) G. HERZBERG, F. PATAT und H. VERLEGER, Z. Physik **102** (1936) 1. [4]) K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, Berl. Ber. **69** (1936) 729. K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SKRABAL, Mh. Chem. **70** (1937) 44, 377; Z. Elektrochem. **43** (1937) 282.

durch die veränderten Massen gedeutet werden kann, sondern nur durch eine Zunahme der Bindungskräfte oder genauer der elastischen rücktreibenden Kräfte der *CH*-Bindungen. Da diese den Frequenzquadraten proportional sind, errechnet man für sie Zunahmen von 6 bzw. 25% unter dem Einfluß einer benachbarten Doppel- oder Dreifachbindung. Man sieht aus diesen Zahlen, daß es sich um recht wesentliche Beträge handelt.

Der Einfluß der Ringspannung auf die Bindungsfrequenzen geht am besten aus Fig. 1 hervor, die einer Arbeit von Kohlrausch und Skrabal[1]) entnommen ist. Deutlich erkennbar ist der Anstieg der bei etwa 3000 cm^{-1} auftretenden Frequenzen der *CH*-Bindung beim Übergang vom praktisch ungespannten 5-Ring zum 4- und

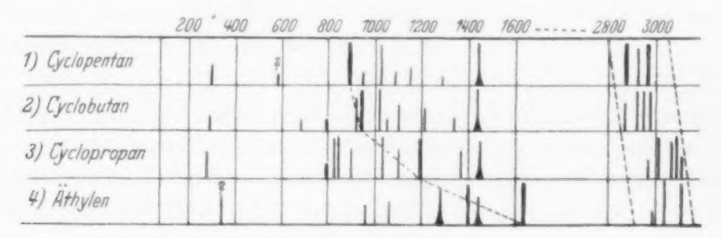


Fig. 1. Raman-Spektren verschiedener gespannter Ringe (abgeleitet aus den Spektren von Derivaten).

3-Ring. Das Äthylen, bei dem wir die gleiche Erscheinung der benachbarten Doppelbindung zugeschrieben haben, läßt sich in diese Reihe einfügen, wenn man es formal als 2-Ring auffaßt.

Diesem Anstieg der Frequenzen und damit auch der rücktreibenden Kräfte in den Außenbindungen der Ringe geht nach Kohlrausch und Seka parallel eine Verringerung der Kräfte innerhalb der Ringe, die sich ebenfalls in den zugehörigen Schwingungsfrequenzen äußert. Dies ist allerdings erst erkennbar, wenn man berücksichtigt, daß auch die kinematischen Bedingungen für diese Schwingungen von der Gliedzahl abhängen. Einer genauen Berechnung der Kraftkonstanten stehen allerdings Schwierigkeiten entgegen, die sich aus der Wechselwirkung mit den Deformationsschwingungen der CH_2-Gruppen ergeben.

Aus den Änderungen der für die Schwingungen maßgebenden rücktreibenden Kräfte ist von den genannten Autoren auf entsprechende

[1]) K. W. F. Kohlrausch, Z. Elektrochem. **43** (1937) 288.

Änderungen in der gesamten Bindungsenergie (Dissoziationsenergie) geschlossen worden. Da dieser Zusammenhang nicht so unmittelbar ist, wie es bei oberflächlicher Betrachtung scheint, soll über ihn einiges gesagt werden. Die Größe der rücktreibenden Kraft ist bestimmt durch die Krümmung der Kurve: Energie als Funktion des Bindungsabstandes an der Stelle des Minimums, das Maß für diese Krümmung ist die sogenannte Valenzkraftkonstante. Die Bindungsenergie ergibt sich hingegen aus der absoluten Tiefe dieses Minimums. Exakte Proportionalität zwischen diesen beiden Größen bestünde natürlich nur dann, wenn die Energiekurven in den zu vergleichenden Fällen in dem Sinne ähnlich wären, daß sie durch Änderung des Energiemaßstabes auseinander hervorgingen. Dies mag aber höchstens angenähert der Fall sein.

Ferner tritt in manchen Fällen, z. B. dann, wenn die übernächste Bindung eine Doppelbindung ist, eine Erniedrigung der zur Dissoziation notwendigen Energie ein, indem nämlich das eine der entstehenden Radikale infolge quantenmechanischer Resonanz stabilisiert wird[1][2]. In der Umgebung der Gleichgewichtslage des undissoziierten Moleküls macht sich diese Erscheinung noch nicht bemerkbar, ist daher auch in den Molekülschwingungen nicht zu erkennen. Hier ist also der behauptete Zusammenhang überhaupt nicht vorhanden. Desgleichen kann auch die Tendenz zur Abspaltung homöopolar gebundener Atome, als Ionen, die z. B. bei den Wasserstoffatomen des Acetylens vorhanden ist, aus den Schwingungsfrequenzen nicht erkannt werden.

Abgesehen von solchen Sonderfällen und unter Betonung des qualitativen Charakters wird man aber den Zusammenhang zwischen den Valenzkraftkonstanten der Molekülschwingungen und der chemischen Bindefestigkeit benutzen dürfen.

Mit Hilfe der quantenmechanischen Theorie der chemischen Bindung soll nun versucht werden, die hier betrachteten Störungseinflüsse zwischen den einzelnen Bindungen wiederzugeben.

§ 2. Allgemeine Berechnungsmethode.

Die quantenmechanische Valenztheorie soll in der Form benutzt werden, in der sie ursprünglich von Heitler und London[3]) entwickelt worden ist, aber unter Verwendung der von Slater[4]) ein-

[1]) Th. Förster, Z. Elektrochem. **43** (1937) 667. [2]) E. Hückel, Z. Elektrochem. **43** (1937) 841. [3]) W. Heitler und F. London, Z. Physik **44** (1927) 455. [4]) J. C. Slater, Physic. Rev. **38** (1931) 1109.

geführten Näherung, welche die Elektronen paarweise in Bindungen lokalisiert betrachtet. Die Bevorzugung dieser Methode gegenüber einer anderen, die von HUND[1]) und MULLIKEN[2]) entwickelt worden ist, geschieht nur aus dem äußerlichen Grunde, daß die in ihr auftretenden Konstanten durch die Arbeiten anderer Autoren empirisch einigermaßen bestimmt worden sind. Eine Behandlung nach der anderen Methode wäre durchaus möglich.

In der SLATERschen Theorie wird folgender Näherungsausdruck für die Energie eines Systems valenzmäßig gebundener Atome benutzt:

$$W = \sum_{k>l} Q_{kl} + \sum_{k,k'} J_{kk'} - 1/2 \cdot \sum_{\substack{k>l \\ k \neq k'}} J_{kl}. \tag{1}$$

Hier sind Q_{kl} und J_{kl} die sogenannten COULOMB- und Austauschintegrale, die in folgender Weise aus dem Störungsanteil H' des HAMILTON-Operators und den Eigenfunktionen einzelner Valenzelektronen an den isolierten Atomen gebildet sind:

$$Q_{kl} = \int\int \psi_k^2(1)\, H' \psi_l^2(2)\, d\tau_1\, d\tau_2, \tag{2}$$

$$J_{kl} = \int\int \psi_k(1)\, \psi_l(2)\, H' \psi_l(1)\, \psi_k(2)\, d\tau_1\, d\tau_2. \tag{2'}$$

Als Störungsanteil ist hierbei derjenige Teil des HAMILTON-Operators aufzufassen, der in den Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen nicht berücksichtigt ist. Es ist darin also die Wechselwirkung der Valenzelektronen untereinander enthalten (soweit diese nicht durch eine Modifikation des atomaren Zentralfeldes darstellbar und schon in den Eigenfunktionen zum Ausdruck gebracht ist), ferner die der Atomrümpfe untereinander und die der Rümpfe mit den Valenzelektronen benachbarter Atome.

In vielen Fällen gehören von den hier einzusetzenden Eigenfunktionen mehrere zur gleichen Energie. Dies ist z. B. für p-Elektronen der Fall, ferner ist die Energiedifferenz gegenüber den s-Elektronen mitunter so gering, daß auch diese als dazugehörig betrachtet werden müssen (Kohlenstoffatom). In solchen Fällen, in denen man von Entartung spricht, sind ohne Berücksichtigung der Störung beliebige Linearkombinationen der ursprünglichen Eigenfunktionen diesen gleichberechtigt. Unter Berücksichtigung der Störung sind

[1]) F. HUND, Z. Physik **51** (1928) 759; **73** (1931) 1. [2]) R. S. MULLIKEN, Physic. Rev. **32** (1928) 186, 761.

diejenigen Linearkombinationen die richtigen, die, in den durch Gleichung (1) gegebenen Ausdruck eingesetzt, einen Extremalwert ergeben, und zwar ein Minimum, wenn es sich darum handelt, den Grundzustand des Systems zu bestimmen.

Von den Summen in (1) ist die erste über alle Paare von Eigenfunktionen zu erstrecken, die überhaupt mit Elektronen besetzt sind. Die zweite umfaßt alle diejenigen Paare (kk'), die von Elektronen mit gegenseitig abgesättigtem Spin besetzt sind, zwischen denen also Valenzbetätigung besteht. Die dritte Summe erstreckt sich über alle übrigen Paare. Für die weitere Behandlung erweist es sich nun als zweckmäßig, die halbe Summe der Austauschintegrale gebundener Paare zu der zweiten Summe zu addieren und von der dritten zu subtrahieren. Man erhält dann

$$W = 3/2 \sum_{k,k'} J_{kk'} + \sum_{k>l} Q_{kl} - 1/2 \sum_{k>l} J_{kl}. \qquad (1')$$

Diese Schreibweise, die von PENNEY[1]) eingeführt worden ist, bietet bei Atomen mit voll besetzten p-Unterschalen, wie C und N, gewisse Vorteile gegenüber (1). Im Falle von Entartung hängen nämlich die COULOMB- und Austauschintegrale von der Art der Linearkombinationen ab. Jedoch sind die Summen über die COULOMB- bzw. Austauschintegrale aller Eigenfunktionen eines solchen Atoms mit irgendeiner eines anderen Atoms hiervon unabhängig und nur noch Funktionen des Atomabstandes. Das zweite und dritte Glied von (1′) enthalten die Integrale nur in Form solcher Summen, so daß die Art der Linearkombination nur in das erste Glied eingeht.

Von der unmittelbaren Wechselwirkung der Elektronen an nicht unmittelbar miteinander gebundenen Atomen wollen wir in (1′) absehen, da, wie bereits erwähnt, diese verhältnismäßig klein sind. Grund hierfür ist erstens, daß die Abstände größer sind als zwischen gebundenen Atomen, und die Integrale (2) und (2′) rasch mit der Entfernung abfallen. Außerdem geben zweite und dritte Summe von (1′) Beiträge verschiedenen Vorzeichens, die sich gerade dann ziemlich gut zu kompensieren scheinen, wenn das eine der beteiligten Atome ein Kohlenstoffatom ist[2]). Die Glieder der ersten Summe, deren Beiträge im übrigen ausschlaggebend sind, treten nur zwischen unmittelbar gebundenen Atomen auf.

[1]) W. C. PENNEY, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 734. [2]) Vgl. H. HELLMANN, Einführung in die Quantenchemie. Leipzig und Wien 1937. S. 274.

Mit diesen Vernachlässigungen läßt sich dann auch die Energie des Moleküls in die Beiträge einzelner Bindungen zwischen den Valenzen k und k' zerlegen:

$$W = \sum_k W_k, \quad W_k = W_k^0 + 3/2 J_{kk'}. \tag{3}$$

Für den Bindungsabstand ist die Größe W_k^0, welche die Beiträge aus der zweiten und dritten Summe von (1′) umfaßt, eine Konstante, während $J_{kk'}$ noch in der angegebenen Weise von der speziellen Linearkombination der beteiligten Eigenfunktionen abhängt.

Über die Gültigkeitsgrenzen des ganzen Verfahrens möge noch einiges gesagt werden. Es sind hierin die in derartigen Rechnungen üblichen Vernachlässigungen der von der Nichtorthogonalität zu verschiedenen Atomen gehöriger Eigenfunktionen herrührender Beiträge gemacht worden. Bedenklicher ist die Voraussetzung der Spinabsättigung, die nur dann gerechtfertigt ist, wenn, in der Sprache der Chemie ausgedrückt, eindeutig ein bestimmtes Valenzbild als das richtige angegeben werden kann. Auf Fälle, in denen dies nicht mehr möglich ist, wird in § 5 bei der Behandlung stark gespannter Ringsysteme noch eingegangen werden.

§ 3. Das Valenzsystem des Kohlenstoffatoms.

In seinem 4-wertigen Zustand besitzt das Kohlenstoffatom ein $2s$- und drei $2p$-Valenzelektronen. Die Eigenfunktionen lassen sich in brauchbarer Näherung durch folgende analytische Ausdrücke darstellen:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_{2s} &= \frac{\varkappa^{5/2}}{\sqrt{3\pi}} \sqrt{x^2+y^2+z^2} \cdot e^{-\varkappa\sqrt{x^2+y^2+z^2}},\\
\psi_{2p\sigma_x} &= \frac{\varkappa^{5/2}}{\sqrt{\pi}}\, x\, e^{-\varkappa\sqrt{x^2+y^2+z^2}},\\
\psi_{2p\sigma_y} &= \frac{\varkappa^{5/2}}{\sqrt{\pi}}\, y\, e^{-\varkappa\sqrt{x^2+y^2+z^2}},\\
\psi_{2p\sigma_z} &= \frac{\varkappa^{5/2}}{\sqrt{\pi}}\, z\, e^{-\varkappa\sqrt{x^2+y^2+z^2}}.
\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

x, y, z sind die auf den Kern bezogenen Elektronenkoordinaten, $\varkappa$ und $\varkappa'$ sind Konstanten, welche die Ausdehnung der Eigenfunktionen bestimmen. Sämtliche Funktionen sind zueinander orthogonal und auf 1 normiert, d. h.

$$\int \psi_k \psi_l \, d\tau = \begin{cases} 0, & k \neq l \\ 1, & k = l. \end{cases}$$

Die durch die s-Eigenfunktion gegebene räumliche Ladungsverteilung ist kugelsymmetrisch, während die der σ-Eigenfunktionen

nur axialsymmetrisch zu den zugehörigen Koordinatenachsen sind. Schnitte durch die Ladungsverteilungen sind in Fig. 2 unter a und d dargestellt. Wegen der strengen Entartung der σ-Eigenfunktionen untereinander, zu der noch die angenäherte der s-Eigenfunktion mit diesen hinzukommt, sind die richtigen Eigenfunktionen nicht die ursprünglichen (4), sondern irgendwelche Linearkombinationen. Aus der analytischen Form der σ-Eigenfunktionen ist erkennbar, daß sie sich bei Raumdrehungen wie Vektoren transformieren. Eine beliebige Linearkombination derselben ist daher wieder eine solche,

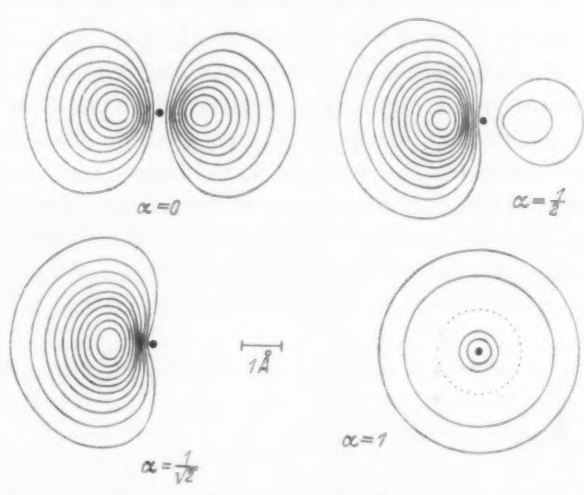


Fig. 2. Ladungsverteilung der Elektroneneigenfunktion $a\psi_{2s} + \sqrt{1-a^2}\,\psi_{2p\sigma}$ für verschiedene Werte von a. (Die Kurven verbinden Punkte gleicher Ladungsdichte.)

nur mit einer im Raum anders orientierten Symmetrieachse k. Unter Hinzufügung des s-Anteils erhält man als vollständige Linearkombinationen die vier Funktionen:

$$\psi_k = a_k \psi_s + \sqrt{1 - a_k^2}\, \psi_{\sigma_k}. \tag{5}$$

Die Zusammensetzung dieser gemischten Eigenfunktionen aus s- und σ-Anteil ist durch die stets positiven Koeffizienten a_k bestimmt. Für einige Werte dieser Koeffizienten sind die Ladungsverteilungen in Fig. 2 dargestellt. Während die Normierung der Eigenfunktionen schon durch die Schreibweise erreicht ist, gibt die Forderung der gegenseitigen Orthogonalität (wieder unter Benutzung der Vektoreigenschaft der σ-Funktionen) die sechs Bedingungsgleichungen

$$a_k a_l + \sqrt{1 - a_k^2}\sqrt{1 - a_l^2}\cos(kl) = 0 \quad k \neq l. \tag{6}$$

Dabei bezeichnet (kl) den Winkel zwischen den Symmetrieachsen der Eigenfunktionen k und l.

Da die Größen α_k offenbar allein nicht ausreichen, um diese sechs Bedingungsgleichungen zu erfüllen, müssen noch zwei Beziehungen zwischen den Winkeln (kl) bestehen. Diese lassen sich aus den Gleichungen (6) leicht erkennen. Es ist nämlich $\cos(kl)$ ein Produkt aus einer Funktion von α_k allein und der gleichen Funktion von α_1 und daher

$$\cos(12) \cdot \cos(34) = \cos(13) \cdot \cos(24) = \cos(14) \cdot \cos(23). \tag{7}$$

Zu vorgegebenen Richtungen k, die diesen Bedingungen genügen, lassen sich aus den Gleichungen (6) die α_k berechnen, wodurch die Eigenfunktionen bestimmt sind. Andererseits genügen auch die Winkel (kl) allein nicht zur Erfüllung der Gleichungen (6), denn die gegenseitige Orientierung von vier Raumrichtungen enthält fünf Parameter, während sechs Gleichungen zu erfüllen sind. Es muß also noch eine Gleichung für die α_k allein bestehen, und zwar folgert man daraus, daß Gleichung (5) eine Orthogonaltransformation der ψ_k darstellt:

$$\sum_k \alpha_k^2 = 1. \tag{8}$$

Diese Gleichung bedeutet, daß die s-Anteile aller vier Eigenfunktionen insgesamt den Betrag 1 ergeben, der durch die Beteiligung einer einzigen s-Eigenfunktion festgelegt ist. Das Bestehen von Gleichung (8) ist die eigentliche Ursache für die gegenseitige Beeinflußbarkeit der Valenzen des Kohlenstoffatoms und damit für die uns interessierenden Erscheinungen.

Es soll nun die in irgendeinem Molekül vorliegende Bindung eines Kohlenstoffatoms an seine Nachbarn betrachtet werden, deren Eigenfunktionen wir mit k' bezeichnen, derart, daß jeweils eine Bindung zwischen den Eigenfunktionen k und k' besteht. Das nach Gleichung (2') zu bildende Austauschintegral $J_{kk'}$ hängt über die Eigenfunktion ψ_k von dem Parameter α_k ab, ferner infolge der Richtungsabhängigkeit des σ-Anteiles von ψ_k auch noch von dem Winkel zwischen der Symmetrieachse k der Eigenfunktion und der Richtung nach dem Bindungspartner, den wir mit δ_k bezeichnen wollen. Die Art dieser Abhängigkeit wird erkennbar, wenn wir den σ-Anteil von ψ_k unter Verwendung der Vektortransformationseigenschaft in die Richtung nach dem Bindungspartner transformieren. Es ergibt sich dann

$$\psi_k = \alpha_k \psi_s + \sqrt{1 - \alpha_k^2} \cos \delta_k \psi_{\sigma_{k'}} + \sqrt{1 - \alpha_k^2} \sin \delta_k \psi_{\pi_{k'}}. \tag{9}$$

Hier treten die Funktionen $\psi_{\sigma_{k'}}$ und $\psi_{\pi_{k'}}$ neu auf, sie stellen σ-Eigenfunktionen bezüglich der Richtungen nach den Bindungspartnern k' bzw. senkrecht dazu dar. Nunmehr läßt sich das in Gleichung (2') definierte Austauschintegral $J_{kk'}$ folgendermaßen zerlegen:

$$\left.\begin{aligned} J_{kk'} = \alpha_k^2 N_{ss}^{k'} + 2\,\alpha_k \sqrt{1-\alpha_k^2}\cos\delta_k N_{s\sigma}^{k'} + (1-\alpha_k^2)\cos^2\delta_k N_{\sigma\sigma}^{k'} \\ + (1-\alpha_k^2)\sin^2\delta N_{\pi\pi}^{k'}. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Die hier auftretenden Integrale sind unabhängig von α_k und δ_k und folgendermaßen definiert:

$$N_{\mu\nu}^{k'} = -\iint \psi_\mu(1)\,\psi_{k'}(2)\,H'\,\psi_\nu(2)\,\psi_{k'}(1)\,d\tau_1\,d\tau_2.$$

Die Indices μ und ν bezeichnen s-, σ- oder π-Eigenfunktionen, wobei jedoch zu beachten ist, daß wegen der Axialsymmetrie des HAMILTON-Operators H' $N_{\sigma\pi} = N_{s\pi} = 0$ ist. Der Index k' soll daran erinnern, daß die Integrale noch von der Natur des Bindungspartners abhängen. Für Wasserstoffatome als Bindungspartner des Kohlenstoffatoms sind die Integrale teils berechnet teils aus spektroskopischen Daten bestimmt worden. Am zuverlässigsten dürfte das von PENNEY[1]) eingeführte System von Zahlenkoeffizienten sein:

$$\left.\begin{aligned} N_{ss} = -2{\cdot}0 \text{ Volt}, \quad N_{s\sigma} = -2{\cdot}1 \text{ Volt}, \quad N_{\sigma\sigma} = -2{\cdot}2 \text{ Volt}, \\ N_{\pi\pi} = 0{\cdot}6 \text{ Volt}. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Ähnliche Werte werden die Integrale auch für die Bindung anderer Atome haben, deren Bindungsenergie an Kohlenstoff sich von derjenigen der CH-Bindung nicht wesentlich unterscheidet. (Für unsere Betrachtungen kommen nur Elemente der ersten und zweiten Periode des periodischen Systems in Betracht.) Insbesondere die Vorzeichen der Integrale (11) werden auch in anderen Fällen richtig sein.

Mit dem Austauschintegral $J_{kk'}$ läßt sich nach Gleichung (3) die Bindungsenergie berechnen. Zuvor ist aber noch zu klären, welche Werte für die Parameter α_k und δ_k einzusetzen sind. Durch diese sind erstens die Valenzeigenfunktionen des Kohlenstoffatoms, zweitens die Lagen der Nachbaratome bestimmt. Erstere sind gemäß der Anwendungsvorschrift für Gleichung (3) so zu bestimmen, daß bei jeder räumlichen Lage der Nachbaratome $\Sigma J_{kk'}$ ein Minimum wird. Für beliebige Lagen der Nachbaratome interessiert die Energie nur dann, wenn es sich darum handelt, die Deformationsschwingungen des Moleküls zu berechnen, oder wenn die Anordnung jener Atome durch Ring-

[1]) W. G. PENNEY, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 734.

schluß in der Ebene vorgeschrieben ist. In acyclischen Verbindungen dagegen sind alle Atome genügend beweglich, um in ihrer Gleichgewichtslage den Zustand niedrigster Energie annehmen zu können. Das gleiche gilt auch für cyclische Verbindungen, die frei drehbare Bindungen besitzen und so große Gliedzahl, daß die Ringanordnung aus der Ebene heraustreten kann. Diese spannungsfreien Ringsysteme sind den acyclischen Systemen analog zu behandeln. In beiden Fällen sind alle Parameter α_k und δ_k so zu wählen, daß das absolute Minimum von $\Sigma J_{kk'}$ erhalten wird.

Es ist zwar physikalisch nicht ganz folgerichtig, aber formal bequem, die Variation der Winkel δ_k in diesem Falle zuerst vorzunehmen, da dies für die einzelnen Bindungen gesondert geschehen kann. Für die Variation der α_k ist dagegen gleichzeitige Behandlung aller von dem betrachteten Kohlenstoffatom ausgehenden Bindungen notwendig, da diese durch die gemeinsame Nebenbedingung der konstanten Quadratsumme [Gleichung (8)] untereinander verknüpft sind.

Die Energie der k-ten Bindung ist nach Gleichung (3) durch das mit dem Faktor 3/2 multiplizierte Integral $J_{kk'}$ gegeben. Nach Gleichung (10) hat dieses einen Extremalwert für $\delta_k = 0$. Mit den Zahlenwerten (11) ergibt sich dieser als ein Minimum, wobei es unabhängig von den genauen Werten nur auf die Vorzeichen der einzelnen Integrale ankommt, so daß sich dies auch auf andere als CH-Bindungen übertragen läßt. Bei vorgegebenen Werten der Mischungskoeffizienten α_k werden also die Bindungen am festesten, wenn die Nachbaratome in den positiven Richtungen der Symmetrieachsen der Eigenfunktionen gebunden sind. Aus diesem Grunde wollen wir diese Richtungen künftig als Valenzrichtungen bezeichnen, unabhängig davon, ob die Nachbaratome wirklich in diesen Richtungen lokalisiert sind, woran sie durch Ringspannung verhindert sein können. Zum Unterschied von den so definierten Valenzrichtungen wollen wir in solchen Fällen die tatsächlichen Richtungen nach den Nachbaratomen als Bindungsrichtungen bezeichnen. Im Gegensatz zu dem klassischen Tetraedermodell sind unsere Valenzrichtungen keineswegs völlig starr, da sie nur den Winkelbeziehungen (7) genügen müssen. Bei Deformation der Bindungsrichtungen findet ein mehr oder weniger starkes Mitfolgen des Valenzsystems statt, das durch den angegebenen Formalismus eindeutig beschrieben ist.

§ 4. Ungespannte Systeme.

Vorläufig sollen nur Bindungsarten mit frei einstellbaren Valenzwinkeln betrachtet werden. Es sind dann alle $\delta_k = 0$, und die Bindungsenergien[1]) werden nach den Gleichungen (3) und (4):

$$W_{kk'} = W^0_{kk'} + 3/2\left\{\alpha_k N^{k'}_{ss} + 2\,\alpha_k\sqrt{1-\alpha_k^2}\,N^{k'}_{s\sigma} + (1-\alpha_k^2)\,N^{k'}_{\sigma\sigma}\right\}. \qquad (12)$$

Bei vier gleichen Bindungspartnern sind die $N_{\mu\nu}$ für alle Bindungen exakt gleich, und der Index k' kann somit fortfallen. Die Summation über alle Bindungen ergibt dann

$$W = 4\,W_{kk'} = 4\,W^0_{kk'} + 3/2$$
$$\left\{N_{ss}\sum\alpha_k^2 + 2\,N_{s\sigma}\sum\alpha_k\sqrt{1-\alpha_k^2} + N_{\sigma\sigma}\sum(1-\alpha_k^2)\right\}.$$

Unter der Nebenbedingung $\Sigma\alpha_k^2 = 1$ hat dies ein Minimum für gleiche Verteilung des für die Quadratsumme vorgeschriebenen Wertes auf die einzelnen α_k, also für

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = 1/2.$$

Die zugehörigen Winkel, die man aus Gleichung (6) berechnet, sind natürlich die des regulären Tetraeders. Bei ungleichen Substituenten hängen die Austauschintegrale auch noch von dem Index k' ab. Dies hat zur Folge, daß das Minimum für ungleiche α_k-Werte erhalten wird und für eine von der des regulären Tetraeders abweichende Struktur. Da es jedoch den Anschein hat, als ob diese Abweichungen nicht übermäßig groß seien, wollen wir vorläufig von den erwähnten Unterschieden absehen und auch für andere als CH-Bindungen die gleichen Werte der Austauschintegrale verwenden.

Hier sollen vor allem die veränderten Verhältnisse betrachtet werden, die dann vorliegen, wenn das Kohlenstoffatom doppelt oder dreifach gebunden ist. Aus eingehenden Untersuchungen[2]) ist bekannt, daß der erste Valenzstrich einer derartigen Bindung durch Absättigung zweier reinen (p-) oder gemischten (s, p-) σ-Eigenfunktionen wie bei gewöhnlichen Einfachbindungen dargestellt wird, die übrigen dagegen durch Absättigung von $p\pi$-Eigenfunktionen, also solchen, die keinen s-Anteil enthalten. Der gesamte s-Anteil verteilt sich also dann auf drei bzw. zwei Bindungen, zu denen auch

[1]) Es ist zu beachten, daß es eigentlich erst dann einen Sinn hat, von der Energie einer Atomkonfiguration zu sprechen, wenn die Minimumbedingung für die Eigenfunktionen erfüllt ist. Vorher liegt überhaupt kein Zustand im Sinne der Quantenmechanik vor. Der einfacheren Ausdrucksweise soll aber auch dann das Wort Energie und die Bezeichnung W gebraucht werden. [2]) Vgl. etwa F. Hund, Handbuch der Physik XXIV, 1. 2. Aufl. S. 690.

die vom gleichen Kohlenstoffatom ausgehenden Einfachbindungen gehören, die somit einen höheren s-Anteil in der Eigenfunktion enthalten. Unter Voraussetzung gleicher Werte der Austauschintegrale $N_{\mu\nu}$ für die verschiedenen Bindungen erhält man auch hier wieder gleiche α-Werte für die Eigenfunktionen, die überhaupt einen s-Anteil besitzen, d. h.

$$\alpha_k = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_k = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

für Einfachbindungen, die einer Doppel- bzw. Dreifachbindung benachbart sind.

Diese Unterschiede in den α-Werten wirken sich aber nach Gleichung (12) in den Energien der einzelnen Bindungen aus. Um dies in Größe und Richtung zu übersehen, ist in Fig. 3 mit den Penneyschen Werten (10) der Austauschintegrale die Bindungsenergie als Funktion von α aufgetragen. Man erkennt, daß beim Übergang von der normalen Einfachbindung ($\alpha \sim 1/2$) zu der einer Doppelbindung ($\alpha \sim 1/\sqrt{3}$) oder einer Dreifachbindung ($\alpha \sim 1/\sqrt{2}$) benachbarten Bindung ein Absinken des Energiewertes und damit eine Verfestigung der Bindung stattfindet. Dies steht qualitativ im Einklang mit den in § 1 beschriebenen Erscheinungen. Auch für Außenbindungen aromatischer Ringe ist $\alpha \sim 1/\sqrt{3}$ und daher eine Verfestigung gegenüber den entsprechenden Bindungen in gesättigten Verbindungen zu erwarten.

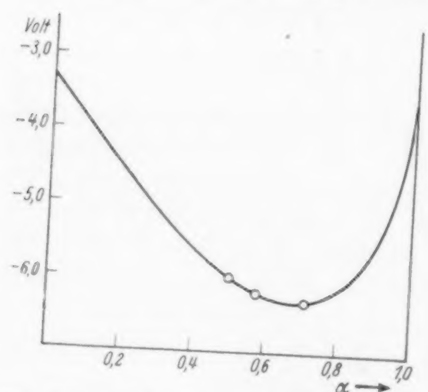


Fig. 3. Energie der CH-Bindung als Funktion des Mischungskoeffizienten α der Kohlenstoffeigenfunktion.

Mit den benutzten Zahlenwerten ergeben sich Verfestigungen um 0·22 bzw. 0·36 Volt. Die Umrechnung dieser Zahlen in Hinblick auf einen Vergleich mit den in § 1 angegebenen empirischen Daten ist nicht ganz eindeutig. Es wird wohl einigermaßen richtig sein, die relative Änderung der Bindungsenergie mit den analogen Änderungen in den Kraftkonstanten der Molekülschwingungen zu vergleichen. Da die Energie der CH-Bindung etwa 4·0 Volt beträgt, handelt es sich um Verfestigungen von 5 bzw. 9%. Der erste Wert, der sich auf den

Übergang vom Paraffin zum Olefin bezieht, ist mit dem empirischen Wert in Einklang, während der zweite zu niedrig ist. Dies dürfte aber wohl eher an den Zahlenwerten der Austauschintegrale liegen als an dem allgemeinen Rechenverfahren. Bei Betrachtung der Kurve in Fig. 3 erkennt man, daß der α-Wert für die CH-Bindung der Acetylene nahe am Minimum liegt, und daß eine geringe Verschiebung dieses Minimums zu höheren Werten wesentlich größere Festigkeitsunterschiede ergeben würde.

Anschaulich kann man die Änderung der Bindungsstärke mit dem Wert des s-p-Mischungskoeffizienten α leicht einsehen, wenn man die in Fig. 2 dargestellten Ladungsverteilungen der zugehörigen Elektronenwolken betrachtet und sich daran erinnert, daß nach einer qualitativen Formulierung der SLATERschen Theorie Ladungsanhäufung in Richtung der Bindungspartner ein Maß für die Stärke der Bindung ist. Man erkennt aus den Darstellungen, daß eine Mischung zu ungefähr gleichen Teilen von s- und p-Anteil in einer Eigenfunktion ($\alpha = 1/2$) das Zustandekommen einer starken Bindung besonders begünstigt. Es ist dies die Folge einer Interferenz der beiden beteiligten Eigenfunktionen, die in einer Raumrichtung deren gegenseitige Vernichtung, in der entgegengesetzten deren Verstärkung bewirkt.

Wesentlich für die beschriebene Art der gegenseitigen Beeinflußbarkeit der Bindungen ist die s-p-Entartung der Kohlenstoffeigenfunktionen. Bei analogen Verbindungen des Stickstoffes beispielsweise ist ein ähnlicher Effekt nicht zu erwarten, da dort die Valenzen von reinen p-Elektronenzuständen geliefert werden, die durch Änderung der Nachbarbindungen im Rahmen unserer Theorie nicht beeinflußt werden. In der Tat ist diese Behauptung der Theorie bald nach ihrer Veröffentlichung[1]) durch RAMAN-Untersuchungen von KOHLRAUSCH und SEKA[2]) bestätigt worden.

§ 5. Gespannte Ringsysteme.

Die in § 3 eingeführte Methode zur Behandlung der Valenzkräfte von Kohlenstoffatomen ist derart allgemein, daß sie auch die Behandlung von gespannten Ringsystemen gestattet, die nach den Ausführungen von § 1 ebenfalls unser Interesse verdienen. Gespannte Ringverbindungen sind solche, bei denen durch die Atomanordnung ein kleinerer Winkel zwischen zwei Nachbaratomen er-

[1]) TH. FÖRSTER, Naturwiss. **25** (1937) 366. [2]) K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, Z. physik. Chem. **38** (1937) 72.

zwungen ist, als dem normalen Valenzwinkel entspricht. Ringspannung im umgekehrten Sinne, die einer Vergrößerung dieses Winkels entspräche, ist seltener, sie ist nur in solchen Fällen möglich, in denen das Ausweichen der Atomkette aus der Ebene in eine räumliche Lage verhindert ist.

Wir wollen im folgenden als ziemlich allgemeinen Fall ein Kohlenstoffatom betrachten, dessen Bindungsnachbarn 1 und 2 bzw. 3 und 4 gleichzeitig zwei verschiedenen Ringen angehören, wodurch Abweichungen von den Normalvalenzrichtungen um die Winkel φ und φ' hervorgerufen werden. Die wirklichen Valenzrichtungen des Zentralatoms, in denen frei bewegliche Nachbaratome gebunden würden,

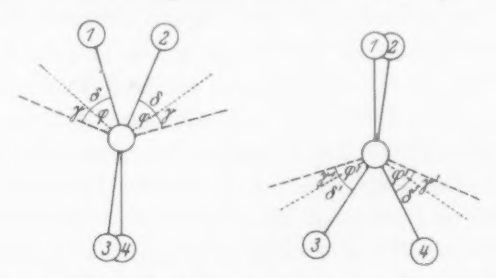


Fig. 4. Kohlenstoffatom im gespannten Ringsystem.
Ausgezogen: Bindungsrichtungen. Punktiert: Valenzrichtungen.
Gestrichelt: Normalvalenzrichtungen.

sind die Symmetrieachsen der s-p-Eigenfunktionen. Diese werden gegenüber den normalen Valenzrichtungen um Winkel γ und γ' abweichen, jedoch infolge der Symmetrie der ganzen Anordnung mit diesen in gleichen Ebenen liegen. Fig. 4 zeigt diese verschiedenen Richtungen.

Nach Gleichung (3) sind die Bindungsenergien durch die mit dem Faktor 3/2 multiplizierten Austauschintegrale (10) gegeben:

$$\left.\begin{aligned} W_1 = W_2 = W_0 + 3/2\,\{\alpha^2 N_{ss} + 2\alpha\sqrt{1-\alpha^2}\cos\delta\, N_{s\sigma} \\ + (1-\alpha^2)\cos^2\delta\, N_{\sigma\sigma} + (1-\alpha^2)\sin^2\delta\, N_{\pi\pi}\}, \\ W_3 = W_4 = W_0 + 3/2\,\{\alpha'^2 N_{ss} + 2\alpha'\sqrt{1-\alpha'^2}\cos\delta'\, N_{s\sigma} \\ + (1-\alpha'^2)\cos^2\delta'\, N_{\sigma\sigma} + (1-\alpha'^2)\sin^2\delta'\, N_{\pi\pi}\}. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Die s-p-Mischungskoeffizienten der Eigenfunktionen des Zentralatoms sind hier mit α und α' bezeichnet, die Winkel δ und δ' stellen nach ihrer Definition in § 3 die Abweichungen der Bindungsrichtungen von den Valenzrichtungen dar. Es ist also:

$$\delta = \varphi - \gamma, \qquad \delta' = \varphi' - \gamma'.$$

Wieder wird darauf verzichtet, die Unterschiede zwischen den einzelnen Bindungspartnern wiederzugeben, und daher sowohl für W_1 und W_2 als auch für W_3 und W_4 kein Unterschied in den Austauschintegralen N_μ, gemacht. Desgleichen wird vernachlässigt, daß diese Austauschintegrale auch noch von dem s-p-Mischungsverhältnis der Eigenfunktionen der Nachbaratome abhängig sind, was für nicht allzu große Spannungswinkel gerechtfertigt ist.

Für die Richtungen des Valenzsystems (Ablenkungswinkel γ und γ') gilt die Doppelgleichung (7) von § 3. Während deren zweiter Teil durch die Symmetrie des Problems bereits erfüllt ist, gibt der erste Teil eine Beziehung der Form

$$F(\gamma, \gamma') = 0, \tag{14}$$

die wir zunächst nicht ausrechnen wollen, von der wir aber von vornherein sagen können, daß sie in γ und γ' symmetrisch sein muß. Die Mischungskoeffizienten α und α' sind bei gegebenen Werten von γ und γ' durch die Gleichungen (6) von § 3 festgelegt. Wir denken sie uns ausgerechnet und die Gleichungen (13) und (14) nach Potenzen von γ und γ' sowie von $\delta = \varphi - \gamma$ und $\delta' = \varphi' - \gamma'$ entwickelt, da unsere Betrachtungen ohnehin nur für kleine Abweichungen von der regulär-tetraedrischen Gleichgewichtslage Gültigkeit besitzen. Durch Entwicklung bis zu quadratischen Gliedern ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} W_1 = W_2 &= W_0 + A\gamma + 1/2\, B\gamma^2 + 1/2\, C\, (\varphi - \gamma)^2 \\ W_3 = W_4 &= W_0 + A\gamma' + 1/2\, B\gamma'^2 + 1/2\, C\, (\varphi' - \gamma')^2. \end{aligned}\right| \tag{13'}$$

$$\gamma' = -\gamma - \frac{\varkappa}{2}\gamma^2. \tag{14'}$$

$\varphi - \gamma = \delta$ tritt überall nur in quadratischen Gliedern auf, weil bei der Entwicklung von $\cos\delta$, $\cos^2\delta$ und $\sin^2\delta$ lineare Glieder verschwinden. Gleichung (14′) folgt aus (14) durch Entwicklung nach γ und γ' unter Berücksichtigung der Symmetrie und Auflösung nach γ'. Die Koeffizienten A, B, C und $\varkappa$ sind für eine endgültige Auswertung noch zu bestimmen.

Durch Einsetzen von (14′) in (13′) erhält man

$$\left.\begin{aligned} W_1 = W_2 &= W_0 + A\gamma + \frac{B}{2}\gamma^2 + \frac{C}{2}(\varphi - \gamma)^2, \\ W_3 = W_4 &= W_0 - A\gamma + \frac{1}{2}(B - \varkappa A)\gamma^2 + \frac{C}{2}(\varphi' + \gamma)^2. \end{aligned}\right| \tag{13''}$$

γ ist als Variationsparameter der Kohlenstoffeigenfunktionen zu betrachten, der Wert dieser Größe ergibt sich durch die Minimal-

bedingung für die gesamte Bindungsenergie $W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$ durch

$$\frac{1}{2}\frac{dW}{d\gamma} = \left(\frac{dW_1}{d\gamma} + \frac{dW_3}{d\gamma}\right) = (2B - \varkappa A)\gamma + C(2\gamma - \varphi + \varphi') = 0$$

zu

$$\gamma = \frac{(\varphi - \varphi')C}{2B - \varkappa A + 2C}. \tag{15}$$

Durch Gleichung (15) ist festgelegt, in welchem Maße das Valenzsystem den Abweichungen der Nachbaratome von der regulären Tetraederanordnung nachfolgt. Bei symmetrischer Deformation ($\varphi = \varphi'$) bleibt es in Ruhe, bei antisymmetrischer Deformation ($\varphi = -\varphi'$) ist die Mitbewegung am größten. Die quantitative Behandlung wird ergeben, daß

$$\frac{C}{2B - \varkappa A + 2C} \ll 1 \tag{16}$$

ist und daher auch bei antisymmetrischer Deformation die Mitbewegung gering ist. Sie ist aber doch die Ursache dafür, daß diese Deformation leichter vor sich geht als die symmetrische, bei der das Valenzsystem in Ruhe bleibt. Daß dies tatsächlich der Fall ist, erkennt man recht deutlich aus den Deformationsschwingungen des Methanmoleküls. Die antisymmetrische Schwingung hat nämlich eine niedrigere Frequenz ($1320\ \mathrm{cm}^{-1}$) als die symmetrische ($1530\ \mathrm{cm}^{-1}$). Der dynamische Unterschied zwischen den beiden Schwingungen überkompensiert dabei den kinetischen, der daher rührt, daß bei der antisymmetrischen Schwingung im Gegensatz zur symmetrischen das Zentralatom sich mitbewegt, die reduzierte Masse also kleiner ist.

Indem man den für γ gefundenen Wert [Gleichung (15)] in die Gleichungen (13″) einsetzt, erhält man die tatsächliche Energie des Systems ausgedrückt durch die Winkelabweichungen φ und φ'.

$$\left.\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \\ &= 4W_0 + \frac{C(2B - \varkappa A + C)}{2B - \varkappa A + 2C}(\varphi^2 + \varphi'^2) + \frac{2C^2}{2B - \varkappa A + 2C}\varphi\varphi'. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Das Glied mit $\varphi\varphi'$ gibt dabei die Wechselwirkung zwischen den Winkeln wieder.

Gleichung (17) gilt für den allgemeinen Fall, daß die von dem herausgegriffenen Zentralatom ausgehenden Bindungen zwei verschiedenen Ringen angehören, wäre also zur Diskussion der Ringspannung in Spiroverbindungen verwendbar. Uns interessiert hier der einfachere Fall, daß nur das eine Paar von Bindungen einem Ring angehört. Durch dessen Spannung ist nur die eine Winkelablenkung

(etwa φ) vorgegeben, während die andere (φ') den Wert annimmt, der dem Energieminimum entspricht. Dies führt zu der Gleichung

$$\frac{dW}{d\varphi'} = 2\,\frac{C(2B - \varkappa A + C)}{2B - \varkappa A + 2C}\,\varphi' + \frac{2C^2}{2B - \varkappa A + 2C}\,\varphi = 0,$$

$$\varphi' = -\frac{C}{2B - \varkappa A + 2C}\,\varphi. \tag{18}$$

Nunmehr ist sowohl die Änderung der Gesamtenergie (17) als auch die der einzelnen Bindungsenergien mit der Winkelablenkung gegeben. Indem man zur Vereinfachung der Rechnung von der Ungleichung (16) Gebrauch macht, erhält man

$$\left.\begin{aligned} W_1 = W_2 &= W_0 + \frac{AC}{2B - \varkappa A + 2C}\,\varphi + \frac{C}{2}\,\varphi^2, \\ W_3 = W_4 &= W_0 - \frac{AC}{2B - \varkappa A + 2C}\,\varphi. \end{aligned}\right| \tag{19}$$

Der für $W_3 = W_4$ angegebene Ausdruck stellt in Cycloparaffinen unmittelbar die Energie der Außenbindungen dar. Dagegen gibt der analoge Ausdruck für die Energie $W_1 = W_2$ der Ringbindungen nur den von der Spannung des einen Kohlenstoffatoms abhängigen Teil wieder, da ja das jeweilige Nachbaratom als unverändert angesehen wurde. Für kleine Spannungswinkel — nur für solche haben unsere Überlegungen Gültigkeit — überlagern sich die von dessen Spannungszustand herrührenden Energieänderungen den angegebenen, so daß sich für Innen- und Außenbindungen folgende Energieänderungen unter dem Einfluß der Spannung ergeben:

$$\left.\begin{aligned} \Delta W_i &= \frac{2AC}{2B - \varkappa A + 2C}\,\varphi + C\varphi^2, \\ \Delta W_a &= -\frac{AC}{2B - \varkappa A + 2C}\,\varphi. \end{aligned}\right| \tag{19'}$$

Die Änderung der Gesamtenergie pro CH_2-Gruppe ist, da im Molekül auf jede eine Innen- und zwei Außenbindungen kommen,

$$\Delta W = C\varphi^2. \tag{20'}$$

Während hier der Einfluß der Spannung quadratisch ist (damit auch gleiches Vorzeichen bei positivem und negativem Spannungswinkel auftritt), treten in den einzelnen Bindungen lineare Änderungen auf. Die zahlenmäßige Berechnung der in den Gleichungen (19′) und (20′) auftretenden Koeffizienten von φ und φ^2 (siehe weiter unten) wird ergeben, daß diese sämtlich positiv sind. Die Änderung der einzelnen Bindungsenergien ist demnach so, daß bei Übergang zu Ringen mit niederer Gliedzahl (zunehmendem φ) ein Anstieg in der Energie der Ringbindungen stattfindet, dagegen ein Absinken in der Energie

der Außenbindungen. Da Erhöhung der Energie im gebundenen Zustand eine Verringerung der zur Lösung der Bindung notwendigen Energie und damit die Schwächung der Bindung bedeutet, entspricht dies genau den in § 1 mitgeteilten Beobachtungen. Der Effekt in den Außenbindungen ist linear, er sollte sich demnach umkehren bei Spannung in umgekehrter Richtung. Wie bereits hervorgehoben, ist diese allerdings bei Cycloparaffinen nicht realisierbar.

Zur quantitativen Behandlung ist die Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten A, B, C und $\varkappa$ aus den Gleichungen (13') und (14') notwendig, die sich durch wirkliche Durchführung der dort nur angedeuteten Reihenentwicklungen ergeben. Da dies eine völlig zwangsläufige Rechnung ist, sollen nur die Ergebnisse angegeben werden. Es ist:

$$A = \frac{9}{8}\sqrt{2}\left(N_{oo} - N_{ss} - \frac{2}{\sqrt{3}} N_{so}\right) = 3{\cdot}53 \text{ Volt},$$

$$B = \frac{9}{8}\left(5 N_{oo} - 5 N_{ss} - \frac{26}{\sqrt{3}} N_{so}\right) = 34{\cdot}3 \text{ Volt},$$

$$C = -\frac{9}{4}\left(N_{oo} - N_{\pi\pi} + \frac{1}{\sqrt{3}} N_{so}\right) = 9{\cdot}0 \text{ Volt},$$

$$\varkappa = 5\sqrt{2}.$$

Für die zahlenmäßige Auswertung sind die PENNEYschen Werte (10) der Austauschintegrale benutzt worden. Man erkennt, daß die bei der vorangegangenen Diskussion herangezogenen Aussagen über die Vorzeichen erfüllt sind, desgleichen die Bedingung

$$\frac{C}{2B - \varkappa A + 2C} \ll 1. \tag{16}$$

In Fig. 5 sind mit den angegebenen Zahlenwerten die Festigkeitsänderungen der Innen- und Außenbindungen zusammen mit der Änderung der gesamten Bindungsenergie pro CH_2-Gruppe als Funktion von φ dargestellt. φ ist dabei die Abweichung des Halbwinkels zwischen zwei Bindungen von dem Normalwert 55° für die reguläre Tetraederanordnung. Während für den 5-Ring praktisch $\varphi = 0$ ist, sind die entsprechenden Werte für den 4- bzw. 3-Ring 10° bzw. 25°. Als Festigkeitsänderungen in den Außenbindungen liest man hierfür Beträge von 0·091 Volt bzw. 0·23 Volt ab. Mit einem Wert von 4·0 Volt für die Energie der CH-Bindung ergibt dies Zunahmen von 2·2 % bzw. 5·8 %. Dies entspricht Frequenzzunahmen von 30 bzw. 90 cm^{-1}, die mit den aus Fig. 1 zu entnehmenden Verschiebungen vergleichbar erscheinen.

Auch die Festigkeitsänderung der Ringbindungen kann aus Fig. 5 entnommen werden. Die Abnahme, die sich hier zeigt, erweist sich als wesentlich größer als die Zunahme in den Außenbindungen, ein quantitativer Vergleich mit den aus den Frequenzänderungen der Ringschwingungen zu errechnenden Werten ist jedoch wegen der in § 1 beschriebenen Schwierigkeiten nicht möglich. Dagegen kann die berechnete Gesamtenergie mit Messungen der Verbrennungswärmen verglichen werden. Für den 4-Ring findet man aus Fig. 5 eine Änderung von 0·28 Volt = 6·4 Cal, während 7·1 Cal der calorimetrische Wert für Cyclobutan ist. Für den 3-Ring Cyclopropan ergibt sich dagegen eine wesentlich schlechtere Übereinstimmung, und zwar ist die berechnete Änderung erheblich größer als die tatsächliche. Dies beruht vor allem darauf, daß in einem derart gespannten Ring, wie Cyclopropan, innerhalb des Ringes die Bindungen nicht mehr als streng lokalisiert anzusehen sind, so daß für diese überhaupt die Grundvoraussetzungen unserer Rechnung nicht erfüllt sind. Man kann leicht einsehen, daß die Rechnung in diesem Falle eine zu starke Erniedrigung liefern muß.

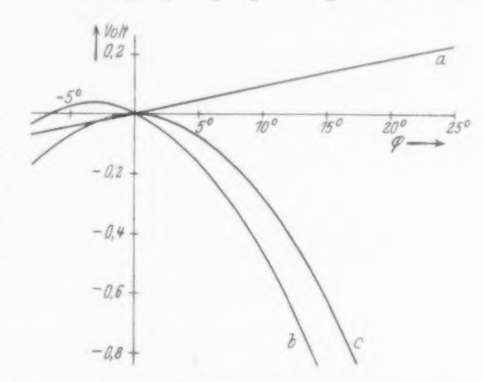


Fig. 5. Ringspannungseffekte.
a) Energie der Außenbindungen. b) Energie der Ringbindungen. c) Gesamtenergie.

Die vorliegende Rechnung kann man auch dazu benutzen, um die Änderung der Winkel zwischen den Außenbindungen unter dem Einfluß der Ringspannung abzuschätzen. Aus Gleichung (18) ergibt sich, daß diese Änderung sehr klein ist, sie ist nämlich gleich der Änderung der Ringwinkel, multipliziert mit dem Faktor $-C/(2B - \varkappa A + C)$, der mit den angegebenen Zahlenwerten der hier auftretenden Konstanten etwa den Wert $-0{\cdot}2$ hat. Für 4- und 3-Ring ergeben sich daher Vergrößerungen der Winkel zwischen den Außenbindungen um 4° bzw. 10°.

Die gewonnenen Ergebnisse lassen sich qualitativ auf alle Fälle übertragen, an denen Kohlenstoffatome beteiligt sind, auch wenn diese innerhalb oder außerhalb der Ringebene doppelt gebunden sind. Hierunter sind z. B. die Frequenzänderungen zu erwähnen,

die von KOHLRAUSCH[1]) und seinen Mitarbeitern bei den *CC*-Frequenzen der Cycloolefine sowie bei den *CO*-Frequenzen der esocyclischen Ketone und der Ringanhydride beobachtet worden sind und mit unseren Ergebnissen qualitativ in Übereinstimmung stehen.

Dagegen ist bei Stickstoffatomen in heterocyclischen Systemen ein völlig anderes Verhalten zu erwarten, da diese keine gemischten, sondern reine *p*-Valenzelektronen besitzen, deren gegenseitige Orientierung festliegt, und die in den Valenzrichtungen Bindungen von unveränderlicher Stärke ergeben. Beim Vorliegen von Ringspannung werden zwar die Innenbindungen dadurch geschwächt, daß die Bindungspartner notgedrungen von den Valenzrichtungen abweichen, aber ein Einfluß auf die Außenbindungen ist innerhalb der Gültigkeitsgrenzen unserer Theorie nicht zu erwarten.

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH, loc. cit., S. 2.

Nachtrag zu unserer Arbeit: Über den Dampfdruck des Xenons und über eine Beziehung von LENNARD-JONES, sowie die Konstanz des Verhältnisses T_e/T_k bei den Edelgasen.

Von

Klaus Clusius und **Karl Weigand.**

(Eingegangen am 4. 4. 39.)

Wir haben nachträglich bemerkt, daß die Konstanz des Verhältnisses von Schmelztemperatur und kritischer Temperatur bei den Edelgasen bereits in einer Arbeit von E. MATHIAS, C. A. CROMMELIN und J. J. MEIHUIZEN[1]) erwähnt worden ist. Die fragliche Stelle ist uns bei der Abfassung unserer Arbeit zu unserem Bedauern entgangen.

[1]) E. MATHIAS, C. A. CROMMELIN und J. J. MEIHUIZEN, Physica 4 (1937) 1206.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 39. 1200.